(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105637123 A
(43)申请公布日 2016.06.01

(21)申请号 201480054408.5

(22)申请日 2014.07.30

(30)优先权数据
2013902844 2013.07.31 AU
2013904802 2013.12.10 AU
2013904803 2013.12.10 AU
2013904804 2013.12.10 AU
2013904806 2013.12.10 AU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.03.31

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AU2014/050162 2014.07.30

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/013767 EN 2015.02.05

(71)申请人 奥克海德莱克斯控股有限公司
地址 澳大利亚新南威尔士州

(72)发明人 G·F·斯维吉斯 P·G·西蒙斯

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 陈小刚

(51)Int.Cl.
C25B 15/02(2006.01)
C25C 7/00(2006.01)
C25B 9/08(2006.01)
H01M 4/86(2006.01)
H01M 8/083(2016.01)

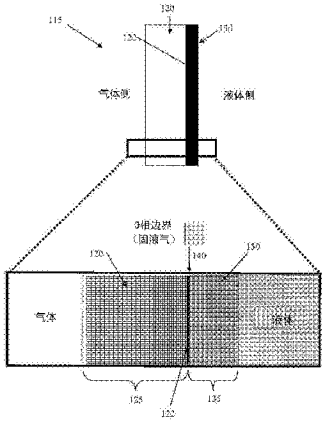
权利要求书4页 说明书50页 附图16页

(54)发明名称

具有气体扩散电极的电合成或电能电池

(57)摘要

提供了一种新型的电合成（电化学）或电能电池，如燃料电池。该电池包括液体电解质和至少一个气体扩散电极(GDE)。GDE作为气体去极化电极来操作，且包括液体电解质基本上不可渗透的气体可渗透材料以及在气体扩散电极的面向液体电解质的一侧上提供的多孔导电材料。多孔导电材料可通过层压被附连到气体可渗透材料。或者，多孔导电材料被沉积或涂敷在气体可渗透材料的至少一部分上。去极化气体可由至少一个气体扩散电极接收以将电极进行气体去极化。去极化气体将会发生在气体扩散电极处的半反应改变成能量上更加有利的半反应。



CN 105637123 A

1.一种电合成电池或燃料电池,包括:

液体电解质;以及

气体扩散电极,包括:

非导电的气体可渗透材料;以及

在所述气体扩散电极的液体电解质侧上提供的多孔导电材料;

其中在使用中所述气体扩散电极被气体去极化。

2.如权利要求1所述的电池,其特征在于,在所述电池的正常操作使用期间,所述气体可渗透材料在所述气体扩散电极的气体侧提供,且所述气体可渗透材料是所述液体电解质至少部分地不可渗透的。

3.如权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述多孔导电材料被附连到所述气体可渗透材料。

4.如权利要求3所述的电池,其特征在于,所述多孔导电材料通过被层压到所述气体可渗透材料而被附连到所述气体可渗透材料。

5.如权利要求3所述的电池,其特征在于,所述多孔导电材料被使用粘合材料附连到所述气体可渗透材料。

6.如权利要求1到5中的任一项所述的电池,其特征在于,三相固液气边界能够形成在面向所述多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。

7.如权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述多孔导电材料被涂敷在所述气体可渗透材料的至少一部分上。

8.如权利要求1或2所述的电池,其特征在于,所述气体可渗透材料被涂敷在所述多孔导电材料的至少一部分上。

9.如权利要求1到8中的任一项所述的电池,其特征在于,去极化气体由所述气体扩散电极接收以对所述电极进行气体去极化。

10.如权利要求9所述的电池,其特征在于,所述去极化气体是氧气或氢气。

11.如权利要求9或10所述的电池,其特征在于,所述去极化气体将会发生在所述气体扩散电极处的半反应改变成能量上更加有利的半反应。

12.如权利要求9或10所述的电池,其特征在于,所述去极化气体和/或惰性气体被迫通过所述气体扩散电极进入所述液体电解质以使得在所述液体电解质中形成气泡和/或混合。

13.如权利要求1到9中的任一项所述的电池,其特征在于,所述电池被用于以下各项的电化学制造中:(a)过氧化氢,(b)来自CO_2的燃料,(c)臭氧,(d)苛性碱(不含氯),(e)高锰酸钾,(f)氯酸盐,(g)高氯酸盐,(h)氟,(i)溴,(j)过硫酸盐,(k)氯、或(l)苛性碱(一般而言)。

14.如权利要求1到9中的任一项所述的电池,其特征在于,气体通过所述气体扩散电极从所述电池提取。

15.如权利要求14所述的电池,其特征在于,所述去极化气体是氧气且通过所述气体扩散电极或第二气体扩散电极被引入。

16.如权利要求14或15所述的电池,其特征在于,所述液体电解质包括氢氯酸(HCl)。

17.如权利要求1到16中的任一项所述的电池,其特征在于,所述气体扩散电极包括:

包括所述多孔导电材料的第一区;

包括所述气体可渗透材料的第二区；

其中所述第一区和所述第二区是不同的。

18.如权利要求1到9中的任一项所述的电池，其特征在于，所述电池使用Dow-Huron工艺生成过氧化氢。

19.如权利要求18所述的电池，其特征在于，所述去极化气体是氧气或含氧气的混合物且通过所述气体扩散电极被引入。

20.如权利要求19所述的电池，其特征在于，所述气体扩散电极从环境大气空气中提取氧气。

21.如权利要求19或20所述的电池，其特征在于，氧气在所述电池处产生并通过第二气体扩散电极从所述电池移除。

22.如权利要求1到9中的任一项所述的电池，其特征在于，所述电池是燃料电池，且氧气被通过所述气体扩散电极引入，且氢气被通过第二气体扩散电极引入。

23.如权利要求1到9中的任一项所述的电池，其特征在于，所述电池被用来从通过所述气体扩散电极引入的CO_2气体产生甲酸。

24.如权利要求1到9中的任一项所述的电池，其特征在于，所述电池是燃料电池且所述液体电解质包括硫酸，且氧气通过充当阴极的所述气体扩散电极被引入，且SO_2或NO_x气体通过充当阳极的第二气体扩散电极被引入。

25.如权利要求1到24中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体扩散电极是柔性的。

26.如权利要求1到25中的任一项所述的电池，其特征在于，包括气体区，并且其中所述气体扩散电极将所述液体电解质与所述气体区分开。

27.如权利要求26所述的电池，其特征在于，在使用中，与所述气体区中的气体相对，较大压力被施加到所述液体电解质，或者与所述液体电解质相对，较大压力被施加到所述气体区中的气体。

28.如权利要求1到27中的任一项所述的电池，其特征在于，所述液体电解质被加热。

29.如权利要求1到28中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体扩散电极是所述电池中的阳极。

30.如权利要求1到28中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体扩散电极是所述电池中的阴极。

31.如权利要求1到28中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体扩散电极是所述电池中的反电极。

32.如权利要求1到31中的任一项所述的电池，其特征在于，包括离子交换膜。

33.如权利要求1到31中的任一项所述的电池，其特征在于，所述电池不包括离子交换膜。

34.如权利要求1到33中的任一项所述的电池，其特征在于，气体的气泡没有在所述气体扩散电极处产生。

35.如权利要求1到34中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体扩散电极包括阻挡层。

36.如权利要求35所述的电池，其特征在于，所述阻挡层限制不合需要的气体渗透通过

所述气体扩散电极的量。

37.如权利要求35所述的电池，其特征在于，在使用中，所述阻挡层对作为反应产物生成的或作为反应物添加的气体而言是高度可渗透或基本上可渗透的，但对所述液体电解质的气态形式而言是可渗透性较差的或不可渗透的。

38.如权利要求1到37中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体可渗透材料具有小于约500nm的特征孔大小。

39.如权利要求1到38中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体可渗透材料具有约50nm到约500nm的平均孔大小且由PTFE形成。

40.如权利要求1到39中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体可渗透材料具有基本上均匀的孔大小。

41.如权利要求1到40中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体扩散电极的导电性沿所述气体扩散电极的厚度变化。

42.如权利要求1到41中的任一项所述的电池，其特征在于，在所述电池的正常操作使用期间，所述多孔导电材料是气体可渗透的且是液体电解质至少部分地可渗透的，并且所述气体可渗透材料是气体可渗透且液体电解质不可渗透的。

43.如权利要求1到42中的任一项所述的电池，其特征在于，在使用中，固液气界面被形成在所述气体扩散电极内且所述固液气界面相对于所述气体扩散电极的宽度而言基本上是二维的。

44.如权利要求1到43中的任一项所述的电池，其特征在于，所述气体可渗透材料是从以下各项的组中选择的：PTFE、ePTFE、聚丙烯、聚乙烯、以及聚砜。

45.如权利要求1到44中的任一项所述的电池，其特征在于，所述电池是螺旋缠绕的电池。

46.如权利要求1所述的电池，其特征在于，包括第二气体扩散电极，所述第二气体扩散电极包括：

第二气体可渗透材料；以及

在所述第二气体扩散电极的液体电解质侧上提供的第二多孔导电材料。

47.如权利要求46所述的电池，其特征在于，在所述电池的正常操作使用期间，所述第二气体可渗透材料被提供在所述第二气体扩散电极的气体侧，且所述第二气体可渗透材料是所述液体电解质至少部分地不可渗透的。

48.如权利要求46或47所述的电池，其特征在于，所述第二气体可渗透材料与所述第一气体可渗透材料相同。

49.如权利要求46或47所述的电池，其特征在于，所述第二气体可渗透材料与所述第一气体可渗透材料不同。

50.如权利要求46到49中的任一项所述的电池，其特征在于，所述第二多孔导电材料与所述第一多孔导电材料相同。

51.如权利要求46到49中的任一项所述的电池，其特征在于，所述第二多孔导电材料与所述第一多孔导电材料不同。

52.一种用于对如权利要求1到51中的任一项所述的电合成电池或燃料电池去极化的方法，所述方法包括：

在所述气体扩散电极处接收去极化气体以将所述电极进行气体去极化。

53.如权利要求52所述的方法，其特征在于，所述去极化气体将会发生在所述气体扩散电极处的半反应改变成能量上更加有利的半反应。

54.如权利要求52或53所述的方法，其特征在于，所述去极化气体通过所述气体扩散电极被引入。

55.如权利要求52到54中的任一项所述的方法，其特征在于，在使用中，相对于气体区中的气体，较大压力被施加到所述液体电解质。

56.如权利要求52到55中的任一项所述的方法，其特征在于，包括通过所述气体扩散电极将所述去极化气体和/或惰性气体引入所述液体电解质以使得在所述液体电解质中形成气泡和/或混合的步骤。

57.一种用在具有液体电解质的电合成电池或设备、或者燃料电池或设备中的气体扩散电极，所述气体扩散电极包括：

非导电的气体可渗透材料；以及

在所述气体扩散电极的液体电解质侧上提供的多孔导电材料；

其中在使用中所述气体扩散电极是经气体去极化的。

58.如权利要求57所述的电极，其特征在于，在所述电极的正常操作使用期间，所述气体可渗透材料在所述气体扩散电极的气体侧提供，且所述气体可渗透材料是所述液体电解质至少部分地不可渗透的。

59.如权利要求57所述的电极，其特征在于，所述气体可渗透材料是非导电的。

具有气体扩散电极的电合成或电能电池

技术领域

[0001] 本发明涉及具有一个或多个能被气体去极化的电极的电合成或电能电池，如电化学电池或燃料电池，且涉及能被气体去极化的不同气体扩散电极的应用或使用，例如作为电化学电池或设备或者一般而言电能、燃料或电合成电池或设备中消耗或生成气体的阳极或阴极。

[0002] 背景

[0003] 气体扩散电极(GDE)的使用在若干电化学工艺中是已知的。例如，氢氧燃料电池通常利用气态氧气和氢气在固相、电连接的催化剂(如铂金属)处到液态水的转化。

[0004] 当前，市场上可购得的GDE通常包括不同大小的导电颗粒(通常是碳颗粒)的融合多孔层。最外层通常包含最小尺寸的颗粒，用较少量的憎水PTFE(聚四氟乙烯或Teflon™)粘合剂融合在一起。最内层通常包含最大颗粒。可存在中等颗粒大小的多个中等层。

[0005] GDE内的颗粒大小的从中心最大到最外侧上最小这一梯度的意图是为了创建并控制电极内的三相固液气边界。这一边界应当具有最大的可能表面积。创建这样的边界通过控制颗粒之间的平均孔大小从而确保最小孔大小在边缘处且最大的在中心，来有效地实现。因为孔通常相对憎水(由于PTFE粘合剂)，所以边缘处的小孔大小(例如，30微米孔大小)用于阻碍和限制液态水进入GDE。即，水只可渗透进入GDE相对短的距离，其中每单位体积的电化学活性表面积是最大的。作为对比，GDE中心处的较大孔(例如，150微米孔大小)允许以低压力沿GDE长度的迅速气体传输，其中气体随后形成三向固液气边界，其中液态水在GDE的边界处，其中每单位体积的电化学活性表面积是最大的。

[0006] 当前，分层多孔电极结构是以下各项的行业标准：

[0007] (1)常规单体GDE(例如，氢氧PEM燃料电池中使用的类型)；以及

[0008] (2)混合GDE，其中GDE层已被纳入到电极内，通常在集电器和气体区之间。

[0009] 这一类型的GDE通常在操作期间显示出大量技术问题。这些问题很大程度上源自创建具有均匀孔大小和分布以及均匀(由GDE内的憎水PTFE粘合剂授予的)憎水性的无缝同构颗粒床的困难性。因为所造成的GDE结构中均匀性的相对缺乏，在GDE内创建的三相固液气边界可能是：

[0010] -不稳定的且波动的。边界在GDE内的位置可在反应期间经受变化的条件，这使得在操作期间边界不断地将自身重新分布到GDE内的新位置。

[0011] -非同构的。在遍历GDE的长度时，边界可位于GDE内广泛且不可预测的不同深度处。

[0012] -不一致的且不清楚的。在GDE内的某些点处，可以存在多个而非单个固液气边界。

[0013] -易发生故障。边界可能在操作期间在GDE内的某些点处发生故障，从而使得所需化学反应停止。例如，常见故障模式是GDE变得完全充满液相，从而破坏三相边界，这在行业中称为“水淹(flooding)”。水淹是燃料电池(如氢氧燃料电池)中需要将给料气体加湿的特定问题。水淹可由水经由系统性增量渗透穿过电极的非同构孔进入气体扩散电极而造成，或者它可以由给料气流中的水蒸气的自发凝结而造成。在所有情况下，水淹造成这样的燃

料电池的电压输出和功率生成的下降。

[0014] 这一类型的问题无益于最优操作，且可造成不均匀、低出产率、不完整或不正确的反应，以及其他问题。

[0015] 常规的3D颗粒固定床电极和GDE

[0016] 当前，3D颗粒固定床电极和气体扩散电极(GDE)常规上通过混合碳黑和PTFE粉并随后将固态混合物压缩成大块多孔电极来制造。

[0017] 所得结构的孔大小可通过管理所使用颗粒的粒子大小来被非常粗略地控制。然而，使用这一方法达成遍及整个电极的均匀孔大小是困难的，因为颗粒(尤其是类似PTFE的“粘性”颗粒)在压缩时通常不均匀地流动并且不将它们均匀地分布。因此，通常获得各种各样的孔大小。此外，创建具有小得均匀的孔大小(诸如0.05μm-0.5μm大小)的结构一般是不可能的。

[0018] 该结构的憎水性通常通过管理纳入到该结构中的PTFE的相对量来控制。PTFE将该结构结合在一起并创建所需多孔性。然而，它的量必须被仔细地控制以给予电极适当的中等憎水性。需要中等憎水性以确保部分而非完全的进水。在GDE的情况下，需要这一点以从而创建组成电极的碳黑基体内的固液气边界。

[0019] 在工业电化学电池中操作这样的电极时，尤其是在电合成和电能(例如，燃料电池)应用中，构造3D颗粒固定床电极和气体扩散电极的这一方法造成一些显著的实际问题。这些问题包括形成以下三向固液气边界：界定不清、不一致、不稳定、波动、非同构、且易发生故障(像水淹)。

[0020] 这一类型的问题很大程度上源自在制造工艺中固有地缺少控制，它尝试在单个步骤中创建电极的所有内在属性——包括多孔性、憎水性以及导电性。此外，该制造方法寻求在单个结构内同时优化所有这些属性。这通常实际上是不可能的，因为各属性是相互相关的，意味着优化一个可能使另一个降级。

[0021] 尽管有这些缺点，但将颗粒碳黑和PTFE组合成经压缩或烧结的固定床的办法仍然是制造用于工业电化学的GDE的标准方法。这一办法被用来制造例如在氢氧PEM燃料电池中使用的类型的单体GDE。甚至在电极内仅需要GDE组件的情况下，制造GDE组件的标准方法也将它形成为颗粒碳黑和PTFE的经压缩多孔层。

[0022] 出于以上和其他原因，制造GDE的常规方法以及常规GDE的属性有待改进。

[0023] 图1(现有技术)以示意图的形式描绘了常规的3D颗粒固定床电极或气体扩散电极(GDE)110，如当前在行业中广泛使用的。

[0024] 在常规3D颗粒固定床电极或GDE 110中，导电元件(例如，碳颗粒)通常与非导电的憎水元件(例如，聚四氟乙烯(PTFE)Teflon™颗粒)和催化剂组合成单个固定床结构110。固定床结构110具有中等憎水性、良好但不是最佳可用的导电性、以及在单个区域113上不均匀且不清楚地限定的孔结构。在3D颗粒固定床电极或GDE 110随后在一侧接触液体电解质且在另一侧接触气体物质，这些物理特征致使在电极110的主体内、在其外表面112下、以及在单个区域113内形成不规则分布的三相固液气边界，如图1中呈现的放大示图所示。在三相边界处，电连接的催化剂(固相)与(液相或气相之一的)反应物和(液相和气相中的另一个的)产物同时接触。GDE 110内的固液气边界因此提供可例如通过施加特定电压来在其处促进电化学液体-到-气体反应或气体-到-液体反应的边界。三相固液气边界的宏观宽度在

尺寸上与常规GDE的宽度相当或相似。常规GDE中三相固液气边界的厚度在燃料电池GDE中通常在0.4mm到0.8mm的范围中，在工业电化学GDE中最高至更高厚度，如若干毫米。

[0025] 上述水淹现象通常由在水经受任何种类的外部压力时水进入气体扩散电极而造成。例如，在1米高的工业电解电池中，电池底部的水由于水的液压头而受压0.1巴。如果GDE在这一深度处被使用，则GDE通常将因进水而立即被淹，因为现代GDE具有非常低的“湿润压力”(也称为“进水压力”)，通常小于0.1巴(虽然具有0.2巴的湿润压力的GDE最近在WO2013037902中已被报告)。另外，GDE相对昂贵。

[0026] 在其中通过在电极处使用GDE将气体(诸如氧气或氢气)应用于反电极极为有益的工业电化学电池中，这尤其成问题。

[0027] 去极化

[0028] 在许多工业电化学工艺中，反电极不是生产性的，因为反电极不产生所需和有价值的产物。相反，反电极产生必须(通常以某一代价)去除掉的废弃产物。在这样的情况下，可以通过将诸如氧气或氢气等气体引入到反电极的表面来将该电极“去极化”，以从而改变发生在该电极处的半反应并降低理论总电池电压达约1.2V。

[0029] 例如，在传统氯碱工艺中，它是世界上最广泛使用的工业电合成工艺之一，氯气在阳极处从酸化25％NaCl溶液中生成，而氢气在阴极处从强苛性碱溶液(通常32％NaOH)中生成。氢气不是想要的且必须被去除掉。电极半反应如下：

[0030]

在阳极： $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^0_{ox} = -1.36\ V$

在阴极： $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ $E^0_{red} = -0.83\ V$

$E^0_{电池} = -2.19\ V$

[0031] $E_{电池}$的负号指示总体反应不是热力学有利的且需要通过施加外部电压来驱动。$E_{电池}$的正号将指示总体反应是自发的且生成电压和电流。即，它将指示电池将充当燃料电池。

[0032] 由于传统氯碱工艺中的阴极不是生产性的，它可通过添加氧气来被去极化，以从而显著降低总体电池电压。氧气通过在阴极处使用气体扩散电极(GDE)并使氧气通过GDE进入该系统来被最高效地引入。则电极半反应将是：

[0033]

在阳极： $2\ Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^0_{ox} = -1.36\ V$

在阴极： $O_2 + 2\ H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $E^0_{red} = 0.40\ V$

$E^0_{电池} = -0.96\ V$

[0034] 如可看到的，以此方式将阴极进行氧气去极化降低电池电压达一半以上，并从而实现氯气制造中涉及的能耗方面的显著改进。

[0035] 当前，GDE被包括在少量工业应用中以用于将反电极去极化的目的。这主要涉及公司Industrie De Nora S.p.A.、Bayer AG以及ThyssenKrupp Uhde AG从氢氯酸生产氯气。

[0036] 可从电极去极化获益的大多数工业电化学工艺当前没有利用电极去极化。这很大程度上是因为使用常规GDE的开销和实际困难。

[0037] 例如，氯碱电池一般高度在1米以上。如果常规GDE被用来将阳极(它构成该电池的一个壁)去极化，GDE将在该GDE的基底处水淹，从而使得高腐蚀性的32％NaOH溶液从该电池中的电解质室泄漏。这将因为当前常规GDE通常在0.1巴液体压力下水淹而发生。因此，在这样的电池中使用当前常规GDE是不能维持的。

[0038] 已作出尝试来克服这一问题。例如，WO2003035939教导了电极的有点麻烦的“气体口袋”设计的使用，它允许在阴极处引入氧气而没有腐蚀性电解质从电解质室泄漏。WO2003042430类似地通过使用“渗滤器型”阴极来寻求克服该问题，它高效地削弱液体室中的水压头，但具有昂贵且向电池构造添加电阻压降的不合需要的属性。

[0039] 最近，转让给电极专业公司Industrie De Nora S.p.A.的WO2013037902描述了一种用于实现能够经受0.2巴液体压力的GDE的新颖制造技术，这超过1米水压头下的水所产生的0.1巴压力。然而，WO2013037902中描述的GDE是昂贵的且留有很小的误差裕量，因为仅0.1巴过压就能足以使得高腐蚀性电解质从电池的电解质室泄漏。GDE中的任何缺陷——无论有多微小——都将导致或造成苛性碱泄漏的风险。此外，在电池上需要特殊歧管装置来平衡压力。

[0040] 可从气体去极化GDE的使用中获益(如果它们实际上可行的话)的多种其他工业电化学工艺中存在类似或相当的情况或问题。这些包括以下各项的电化学制造：(a)过氧化氢，(b)来自CO_2的燃料，(c)臭氧，(d)苛性碱(不含氯)，(e)高锰酸钾，(f)氯酸盐，(g)高氯酸盐，(h)氟，(i)溴，(j)过硫酸盐，以及其他。电冶金应用(如，金属电解冶金)也可从与阳极去极化相关联的能量节省中获益；金属电沉积发生在这样的电池的阴极侧，同时在阳极释出氧气。如果氧气释出被合适的气体扩散阳极上的过氧化氢所替代，则这将产生显著的能量节省。然而，常规GDE的机械特性使得它们不适于限定窄隙室，从而限制它们在电冶金工艺中广泛使用的未分开的电解电池中的应用。此外，常规GDE在工业级电解器中普遍使用的电解溶液的水压头下将泄漏。纸浆和造纸工业中的若干工业电化学工艺也可从经气体去极化的GDE的使用中获益，包括：(a)“黑液”电解，(b)“妥而油(Tall Oil)回收”以及(c)除氯电解。在甚至非常轻微的液体压力的累积之后GDE的水淹也仍然是燃料电池(如氢氧燃料电池)中的特定且公认的问题。

[0041] 概括而言，存在着对可被气体去极化且用在电合成、电化学、燃料和/或电能电池或设备中的气体扩散电极的需求。优选地，气体扩散电极应当相对不贵、稳健和/或机械上坚固，且具有相对高的湿润压力。存在着对如下气体扩散电极的需求：它可由此容易地、一般地、和/或有益地部署为各种工业电化学、燃料、电能和/或电合成工艺、电池和/或设备中的气体扩散电极和/或气体去极化电极。

[0042] 在本说明书中对任何现有公开(或从中导出的信息)或已知的任何事物的引用不是且不应被当作对现有公开(或从中导出的信息)或已知事物形成本说明书相关的领域中的一般常识的一部分的任何形式的暗示的确认或承认。

[0043] 概述

[0044] 提供本概述以便以简化形式介绍将在以下示例中进一步描述的一些概念。本概述并不旨在标识所要求保护主题的全部关键特征或必要特征，也不旨在用于限制所要求保护主题的范围。

[0045] 在一个示例方面，提供了一种电极，优选地是气体扩散电极(GDE)，它可被气体去

极化。优选地，气体扩散电极相对不贵、稳健和/或机械上坚固，且具有相对高的湿润压力。气体扩散电极的各实施例可由此容易地、一般地、和/或有益地部署为各种工业电化学、燃料、电能和/或电合成工艺、电池和/或设备中的气体扩散电极和/或气体去极化电极。

[0046] 在另一示例方面，提供了一种具有可被气体去极化的一个或多个电极的电合成或电能电池，如电化学电池或燃料电池。在其他示例方面，各实施例涉及应用或使用能够被气体去极化的气体扩散电极，例如一般作为电化学电池或设备、燃料电池、或者电能或电合成电池或设备中的消耗气体或生成气体的阳极或阴极。

[0047] 在一个示例形式中，当前实施例的示例3D电极或GDE在以下方面有别于常规的颗粒固定床GDE：它们将3D电极或GDE的关键特征分成两个或至少两个不同的区域，与在常规GDE的单个主体内可能的情况相比，其属性中的每一者被改进且可被更完全地控制。这样的3D电极或GDE的示例实施例可包括液体和气体多孔导电材料，它可任选地还包括针对其催化能力和导电性被增强或优化的催化剂。导电材料被附连到、耦合到、接触、相邻地定位、毗邻非导电的且在电极的正常操作使用期间液体电解质不可渗透的气体可渗透材料，例如它可以是憎水性的，为其针对气体运送属性来选择、增强或优化的孔结构。正常操作使用例如是电极正如所预期地运作且未被水淹时。在一示例中，气体可渗透材料的表面面向多孔导电材料。气体可渗透材料的表面可以(但不一定必需)触及或接触多孔导电材料，例如，可存在可包括一种或多种催化剂的中间粘合材料或层。气体可渗透材料和多孔导电材料的界面或边界区在气体可渗透材料的表面处或附近。在电极处于使用中时，三相固液气边界能够形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。在这一上下文中，“在表面处或附近”意指在作为粘合材料(如果存在的话，且如本文讨论的)的厚度的距离内，或在作为三相固液气边界本身的宏观宽度的距离内，或在作为气体可渗透材料和多孔导电材料的任何重叠的距离内，或在作为多孔导电材料的宽度的距离内。三相固液气边界不必确切地形成在表面‘处’，而是可在接近、相邻、毗连、紧接或之内、或邻近的意义上形成在表面‘附近’。三相固液气边界可响应于施加过量气体或液体压力而进一步移动，然而在正常操作使用期间，边界将保持‘靠近’该表面，如所描述的。

[0048] 优选地，两个区域(包括多孔导电材料的第一区域和包括非导电的气体可渗透材料的第二区域)基本上是不同的、分界的或分开的，但它们彼此相邻、毗连、接触或毗邻地定位，使得存在界面或边界区或可能存在重叠。

[0049] 在这样的示例实施例中，非导电的液体电解质不可渗透或憎水的气体可渗透材料具有比常规GDE中可达成的孔更清楚地限定、更均匀且平均大小更小的孔。液体和气体多孔导体(优选地提供有催化剂)可比常规GDE更具导电性，同时其低憎水性可以看到在正常操作条件下多孔导体完全或基本上完全充满液体电解质，从而增强或最大地促进催化作用。相反，在优选的形式中，非导电的憎水的气体可渗透材料的高憎水性通常将看到在大气压力下气体可渗透材料完全或基本上完全没有液体电解质，从而增强或最大地促进出入GDE的气体运送。

[0050] 在这样的示例实施例中，3D电极或GDE在导电侧接触液体电解质且在非导电侧接触气体材料，随后以上物理特征使得在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近形成三相固液气边界，它也可以在这两个不同区域之间的界面处。这一边界与常规GDE中的三相固液气边界相当不同。它在以下方面不同：与在常规GDE中可达成的相比，它被更清楚

地限定、更窄、更稳定、和/或更稳健。因而，在优选实施例的操作中，三相固液气边界形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近(它也可以在多孔导电材料(它可包括催化剂)与非导电的气体可渗透材料的界面处或边界区)。例如，与电极的宽度或厚度相比，这提供了具有相对窄的宏观宽度的三相固液气边界。

[0051] 这些特征是重要的，因为发明人发现示例实施例3D电极或GDE可以在这两个区域的界面处或附近提供具有经增强的或最优地导电的、经改进的或最大地催化的结构的、促进经改进的或最大化气体运送的经增强的或最优孔结构，例如憎水孔结构。实际上，在示例实施例3D电极或GDE中的三相固液气边界处，气体扩散电极的关键属性中的每一者可以是理想的，或至少与以其他方式可能的相比更接近理想。

[0052] 发明人还发现这一增强或优化的效果产生了惊人的且显著的电化学性能。尽管三相固液气边界更窄且被限于是二维(2D)或基本上2D的宏观几何结构，但在示例实施例3D电极或GDE中的三相固液气边界的电化学能力基本上改进且实际上远超常规GDE的电化学能力。这样的三相固液气边界可以例如向示例实施例3D电极或GDE给予各种意料之外的且新颖的电化学能力，包括：

[0053] 比常规GDE中可达成的高得多的湿润压力和气泡点。“湿润压力”被定义为GDE的液体电解质侧上相对于GDE的气体侧的最低过压，在此液体电解质渗透并使GDE水淹。“气泡点”被定义为GDE的气体侧相对于GDE的液体电解质侧的最低过压，在此气体吹过GDE并在液体电解质侧上的电极表面处形成气泡。各示例实施例GDE通常具有超过0.2巴的湿润压力和气泡点，而常规GDE通常具有0.2巴或更小的湿润压力和气泡点。

[0054] 与常规GDE可实现的相比，更低的电阻抗、更高的电催化活性和反应性、以及催化材料的更高效的利用率(如果使用的话)，尤其是但非排他地在相对低的电流密度下操作时；以及

[0055] 促进迄今不可达到的气体-到-液体或液体-到-气体电化学反应的表观容量，或至少改进迄今尚未证明实际上可行的电化学反应，尤其是但非排他地在相对低的电流密度下操作时。

[0056] 因而，在各特定示例中，这样的3D电极或GDE显示出唯一且界定极其清楚、狭窄、稳定和/或稳健的三向固液气界面。这样的界面所造成的一个效果是得自固液气界面的高质量的不同寻常的高电化学和催化活性。例如，发明人观察到本公开实施例的示例GDE能够从大气中自发地、积极地且选择性地隔离氧气，即使氧气仅构成大气的20％。因而，这一类型的示例GDE可被用来以与迄今可能的更具电效率及经济效率的方式来促进Dow Huron工艺。类似地，各示例GDE已证明能够促进发生在室温直接甲烷燃料电池中的迄今未知的反应。

[0057] 这些增强提供了超过常规GDE的意料之外的改进。它们看起来因为制造现有技术中当前采用的常规颗粒固定床GDE的制造以在单个材料内同时创建所有主要物理属性为基础。这样的办法实际上忽略了GDE的关键属性(即，孔结构、憎水性、气体运送、液体运送、导电性、以及催化活性)通常是相互依赖的且因此不宜于在单个材料内容易地并发增强或优化。本文描述的示例实施例GDE将这一限制纳入考虑且分开地优化关键属性中的一者或多者，从而在这两个不同区域的界面处达成更理想的总体属性。

[0058] 发明人还发现各示例实施例GDE可以按极其低成本的方式来被制造，从而允许实际使用以下各项：(i)相对低的电流密度，这最小化电损失并最大化电效率，和/或(ii)包括

地球丰富元素的只在较低电流密度下高效地操作的低成本催化剂。通过这些手段，制造实际上且经济上可行的大规模电化学电池以用于工业规模电合成和电能应用中变得是可能的。这样的电池可达到在大规模生产和能量环境中迄今不可获得的能效。例如，氯可以使用氯-碱工艺以91％的能效来规模化制造，而最佳可获得的工业氯-碱工厂达到66％能效。

[0059] 如本文所使用的，三维(3D)电极是固态的气体可渗透或液体流过式电极，其有效表面积大于电极的几何2D表面积。3D电极是通常改进一个或多个反应物质到3D电极表面的运送(通过利用经增加的有效表面积)的非平坦电极。对3D电极的引用应当被认为还包括流过式电极或多孔电极。

[0060] 对气体可渗透材料的引用应当被认为是包括任何形式或类型的气体可渗透介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构、或它们的组合的一般引用。

[0061] 对气体可渗透材料的引用还应被认为任何介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构，这些介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构是可渗透的以允许移动、转移、渗透或运送一种或多种气体穿过或跨过该材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构(即，气体可渗透材料)的至少一部分。即，制成气体可渗透材料的物质本身可以或可以不是气体可渗透的，但由该物质形成或制成或者至少部分地由该物质形成或制成的材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构是气体可渗透的。气体可渗透材料可以是多孔的、可以是至少一种非多孔材料和一种多孔材料的复合、或可以完全是非多孔的。气体可渗透材料也可被称为“可呼吸”材料。仅作为阐明示例而不施加任何限制，气体可渗透材料的示例是多孔基体，且制成或形成气体可渗透材料的物质的示例是PTFE。

[0062] 对多孔导电材料的引用应被认为任何介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构，这些介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构是可渗透的以允许移动、转移、渗透或运送一种或多种气体和/或液体穿过或跨过该材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构(即，多孔导电材料)的至少一部分。即，制成多孔导电材料的物质本身可以或可以不是气体和/或液体可渗透的，但由该物质形成或制成或者至少部分地由该物质形成或制成的材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构是气体和/或液体可渗透的。多孔导电材料可以是复合材料，例如包括一种以上类型的导电材料、金属材料、或者包括导电或金属材料以及非金属材料。仅作为阐明示例而不施加任何限制，多孔导电材料的示例包括多孔或可渗透金属、导体、网状物、网格、点阵、布、编织或非编织结构、网或打孔薄片。多孔导电材料也可以是具有“类金属”导电属性的材料。例如，多孔碳布可被认为是多孔导电材料，因为它的导电属性类似于金属的导电属性。

[0063] 多孔导电材料可以是复合材料，例如包括一种以上类型的导电材料、金属材料、或者包括导电或金属材料以及非金属材料。此外，多孔导电材料可以是涂敷在气体可渗透材料的至少一部分上的一种或多种金属材料，例如喷涂、或涂敷或沉积在与气体可渗透材料相关联地使用的分开的气体可渗透材料的至少一部分上。仅作为阐明示例而不施加任何限制，多孔导电材料的示例包括多孔或可渗透金属、导体、网状物、网格、点阵、布、编织或非编织结构、网或打孔薄片。多孔导电材料可以是附连到气体可渗透材料的分开的材料/层，或可以形成在气体可渗透材料之上和/或作为其一部分(例如，通过涂敷或沉积)。多孔导电材料也可以是具有“类金属”导电属性的材料。例如，多孔碳布可被认为是多孔导电材料，因为它的导电属性类似于金属的导电属性。

[0064] 当前实施例的示例GDE的所需特征是甚至在液体电解质上所施加的相对较高压力的情况下它们在电化学电池和设备内包含电解质(例如,水、酸、或苛性碱)的能力,而同时将气体(例如氧气或氢气)带至电极表面而无需形成气泡或基本上不需要形成气泡。此外,与常规GDE相比,当前实施例的示例GDE可显著较不昂贵。

[0065] 在进一步的示例方面,提供了一种气体可渗透3D电极,包括:气体可渗透材料;以及附连到气体可渗透材料或定位在其附近的多孔导电材料。在一优选方面,气体可渗透材料是在电极的正常操作使用期间非导电的且液体电解质不可渗透的,例如憎水的。优选地,三相固液气边界能够形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。在另一方面,提供了一种气体可渗透3D电极,包括:气体可渗透材料,优选地是非导电的且液体电解质不可渗透的;附连到气体可渗透材料或定位在其附近的多孔导电材料;以及与多孔导电材料电连通的催化剂,其中催化剂可以位于多孔导电材上或气体可渗透材料上,或者催化剂可位于多孔导电材料和气体可渗透材料两者上。在其他方面,多孔导电材料可附连到、固定到气体可渗透材料、毗邻气体可渗透材料放置、或以某种程度的间隔来置于气体可渗透材料附近。在另一方面,多孔导电材料优选地通过使用粘合材料(它也可提供有一种或多种催化剂)附连到气体可渗透材料。气体可渗透3D电极也可被称为气体可渗透复合3D电极。

[0066] 在优选示例中,气体可渗透材料是非导电的且是液体电解质不可渗透的,且多孔导电材料是液体电解质可渗透的。优选地,气体可渗透材料是与多孔导电材料不同的材料,它们作为薄片或层来提供且被层压在一起。

[0067] 可被利用作为气体去极化电极(例如,气体去极化GDE或气体去极化3D电极)的示例电极的进一步示例方面、细节以及应用可以在申请人的2014年7月30日提交的“Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication(复合三维电极及制造方法)”、2014年7月30日提交的“Modular Electrochemical Cells(模块化电化学电池)”、以及2014年7月30日提交的“Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions(用于管理电化学反应的方法和电化学电池)”的各同时提交的PCT专利申请中找到,它们全部通过援引纳入于此。

[0068] 以上属性的组合意味着本实施例的示例GDE可以提供具有相对高的湿润压力和非常高的电化学活性的不贵、稳健、和/或机械上坚固的GDE。这一类别或类型的GDE可以因此一般容易地且有益地部署为各种工业电化学工艺和设备中的气体电极。

[0069] 发明人还认识到,所开发的电极或GDE的唯一性质量连同其他物理属性指示这一类别或类型的电极和GDE促进工业电化学、电合成和/或电能工艺、电池、和/或设备中的反电极处的气体去极化反应的强大倾向性。据信,这些有利属性源自不同电极和GDE的唯一性特征。

[0070] 在另一示例方面,提供了一种包括液体电解质和气体扩散电极的电合成或燃料电池,该气体扩散电极包括:气体可渗透材料;以及在气体扩散电极的液体电解质侧上提供的多孔导电材料,其中在使用中气体扩散电极是经气体去极化的。即,去极化气体被引入气体可渗透材料。气体扩散电极可以是反电极。在另一示例中,可以在电池中提供这一类型的两个气体扩散电极。可任选地,这两个气体扩散电极可被去极化。例如,第一去极化气体可被引入在第一气体扩散电极之处或之内,和/或第二去极化气体可被引入在第二气体扩散电极之处或之内。

[0071] 在一个示例中，一个或多个多孔导电材料被附连到气体可渗透材料或定位在气体可渗透材料附近。在另一示例中，多孔导电材料被涂敷或沉积在气体可渗透材料上。在又一示例中，一个或多个气体可渗透材料被涂敷或沉积在多孔导电材料上。在又一示例中，气体可渗透材料是非导电的。

[0072] 在又一示例方面，提供了一种包括电化学电池的电合成电池或燃料电池，包括：液体电解质；以及气体扩散电极，包括：液体电解质基本上不可渗透的气体可渗透材料；以及在气体扩散电极的液体电解质侧上提供的多孔导电材料，其中在使用中气体扩散电极是经气体去极化的。

[0073] 在又一示例方面，提供了一种用于电合成电池或燃料电池中的气体去极化电极，气体去极化电极是气体扩散电极且包括：气体可渗透材料；以及在气体去极化电极的液体电解质侧上提供的多孔导电材料。优选地，气体可渗透材料基本上是液体电解质不可渗透的。在一优选方面，气体可渗透材料是非导电的。在其他方面，多孔导电材料可附连到、固定到气体可渗透材料、毗邻气体可渗透材料放置、或以某种程度的间隔来置于气体可渗透材料附近。在又一方面，多孔导电材料优选地通过使用粘合材料附连到气体可渗透材料。气体可渗透电极也可被称为气体可渗透复合3D电极。

[0074] 多孔导电材料可通过粘合到或层压到气体可渗透材料而附连到气体可渗透材料。或者，多孔导电材料可以通过涂敷或沉积在气体可渗透材料的至少一部分上来在气体可渗透材料上提供。或者，气体可渗透材料可以通过涂敷或沉积在多孔导电材料的至少一部分上来在多孔导电材料上提供。

[0075] 作为解释性示例，发明人已发现，将诸如具有相对均匀和界定清楚的气体可渗透结构的聚合物等材料与诸如举例而言金属网、网格、点阵、布或网、或打孔金属薄片等多孔导电材料(本文中也称为多孔或可渗透金属元件、材料、或层)组合/层压在一起，可以产生具有意料之外的且新颖的属性的复合3D电极，如不同寻常的高电化学和电催化活性、稳健性、和/或每单位体积高效电化学面积。

[0076] 发明人进一步发现，在通过仔细地校准的制造工艺创建了该界面或边界区域时，最佳地观察到不成比例地放大的电化学属性。当电极在相对低的电流密度下操作时，经改进的电化学属性也被观察到，这些电流密度诸如从1mA/cm^2到500mA/cm^2，或优选地从1mA/cm^2到200mA/cm^2，或优选地从1mA/cm^2到100mA/cm^2(包括边界值)。经放大的属性被观察到，因为在操作条件下，界定清楚、狭窄、稳定和/或稳健的三向固液气边界被形成和维持。

[0077] 因而，例如，发明人已发现多孔导电材料可以是或形成为网状物、网格、点阵、织物、网、或打孔薄片。复合3D电极中的气体可渗透材料(例如提供一个或多个非导电的聚合物层)可以是多孔的、非多孔的、或包括多孔和非多孔材料的组合，包括多孔层上的非多孔层的夹层，只要材料(例如，聚合物层)是气体可渗透的(即，聚合物层由一个或多个气体可渗透材料形成或包括一个或多个气体可渗透材料，如上所述)且是液体电解质不可渗透的。粘合材料(它可以与催化材料、导电材料和/或其他材料一起提供)可被添加到、置于上方、铺设在上方以及进入或穿过多孔导电材料和/或气体可渗透材料。粘合材料也可存在于导电金属层(即，多孔导电材料)和聚合物层(即，气体可渗透材料)之间，即在边界区域中，以由此增强结构完整性、电和结构整合度、和/或电极的稳健性。在一优选形式中，粘合材料由以下事实来表征：其主要目的是用于粘合且因此它不提供可在常规3D颗粒固定床电极中找

到的、在其中形成三向固液气边界的颗粒碳黑基体。

[0078] 此外，在本公开实施例的复合3D电极被配置成用于气体-到-液体和/或液体-到-气体工艺时，它们可充当在使用时显示出有益固液气边界的气体扩散电极(GDE)，例如唯一地界定清楚、狭窄、稳定和/或稳健的三向固液气边界。这样的边界可造成意料之外的和经放大的电化学性能，尤其是相对于其他3D电极且鉴于它们的制造成本而言。

[0079] 优选地而非排他地，以上类别或类型的GDE被用来运送气体(包括但不限于氧气或氢气)进入或通过电化学电池和设备内的电极以用于将电极去极化的目的。即，优选地，去极化气体由至少一个气体扩散电极接收以将电极进行气体去极化。

[0080] 优选地而非排他地，去极化气体将会发生在电极处的半反应改变成能量上更加有利的半反应。

[0081] 优选地而非排他地，电化学电池被用在以下各项的电化学制造中：(a)过氧化氢，(b)来自CO_2的燃料，(c)臭氧，(d)苛性碱(不含氯)，(e)高锰酸钾，(f)氯酸盐，(g)高氯酸盐，(h)氟，(i)溴，(j)过硫酸盐，(k)氯气，(l)苛性碱(一般而言)，(m)来自甲烷的CO_2，以及其他。

[0082] 在各替换示例中，电化学电池涉及对特定工业而言唯一性的电化学工艺。示例包括：

[0083] i.电冶金应用，如金属电解冶金；

[0084] ii.纸浆和造纸工业应用，如：(a)“黑液”电解，(b)“妥而油(Tall Oil)回收”以及(c)除氯电解；以及

[0085] iii.燃料电池和相关设备应用，如氢氧燃料电池，包括但不限于碱性燃料电池。

[0086] 在又一示例方面，至少一个气体扩散电极的存在和操作具有工业上有益的效果，包括但不限于：

[0087] i.相对于使用常规气体扩散电极的情况，减小电合成或电能电池或设备所需的总能量。

[0088] ii.相对于使用常规气体扩散电极的情况，改进电合成或电能电池或设备的成本效率和经济性。

[0089] iii.相对于使用常规气体扩散电极的情况，改进与涉及电合成或电能电池或设备的安全性有关的各方面。

[0090] iv.相对于使用常规气体扩散电极的情况，允许与电合成或电能电池或设备有关的不想要材料的经改进的循环或去除。

[0091] v.允许较大电化学电池(其高度不限于1米)；这进而允许电池的较小占用面积，从而降低容纳电池所需的建筑面积。

[0092] vi.一般而言，相对于使用常规气体扩散电极的情况，改进电合成或电能电池或设备的实用性。

[0093] 在一优选实施例中，通过将去极化气体施加穿过或进入电极来得到有益效果。

[0094] 在又一示例方面，通过其他手段来得到有益效果，诸如举例而言通过消除得自气泡形成的浪费能量的电阻和欧姆损失。

[0095] 在又一示例方面，有益效果来自向电解质施加更大或显著更大的压力(相对于气体而言)，而没有电解质泄漏通过气体扩散电极。这一类型的压力差可例如具有固有地改进

电极处的半反应的能效并从而改进总体工艺的能效的效果。或者，在又一示例方面，有益效果来自向气体施加更大或显著更大的压力(相对于电解质而言)，而没有气体穿过气体扩散电极在电解质侧处形成气泡。

[0096] 优选地，电池包括气体区，且气体扩散电极将液体电解质和气体区分开。可以使用一个以上气体区，例如用于不同气体或相同气体。一个或多个气体区通常用于提取或提供气态反应物或产物。

[0097] 在又一示例方面，有益效果来自增加或显著增加电解质的温度，例如通过加热液体电解质。这是可能的，而且没有电解质泄漏通过气体扩散电极的风险或具有降低的风险。对于许多电化学工艺，更高的温度将具有提高电极处的半反应的固有能效的效果，并从而提高总体工艺的能效。许多电解电池是“自加热”的，因为过量能量(它必须被施加以驱动反应)作为热来释放。

[0098] 在又一示例方面，有益效果通过修改现有电化学工艺的条件和电池安排/构造以利用对示例GDE的使用来达到。例如，在本文公开的示例GDE被用作阳极和阴极时，氯碱工艺可被修改来采用不同的反应物；即，例如氢氯酸代替盐水。这一修改可消除对电极之间的昂贵且抑制效率的钠交换膜的需求。此外，在阴极被用氧气去极化时，经修改的电池只生成纯氯气，而没有不想要的氢气副产品(也没有常规氯碱工艺中产生的腐蚀性副产品NaOH)，其可不被特定地点处的特定用户所需要。这一类型的电池另外服从氯气的小规模现场生成，在给定氯气的有毒性质的情况下，这可比在中央工厂生成氯气并随后在圆筒或气体容器中将氯气运送给小规模用户更安全。此外，这样的电池服从以在2014年7月30日申请人同时提交的PCT申请“Modular Electrochemical Cells”中描述的高效率且低成本、柔性、螺旋缠绕的配置来最优地配置，它通过援引纳入于此。与其他可用配置相比，这样的配置可显著更为实际且高效。

[0099] 在另一示例方面，通过以下事实达到有益效果：根据各示例实施例的GDE可以使现有的但迄今不可行的化学工艺实际上是可实现的。例如，用于在苛性碱流中制造过氧化氢的Dow-Huron工艺已经证明在很大程度上是不可行的，部分地是因为用来对阴极去极化的滴流床反应器。根据各示例实施例的GDE可被用来代替这一反应器并从而潜在地使得该工艺更可行。另外，这一工艺的更小规模的模块化版本可被创建，这可开放迄今未被考虑或已证明不实际的新应用。

[0100] 在另一示例方面，有益效果可由于以下事实而获得：根据各示例实施例的GDE使得在电池或设备中执行全新化学工艺成为可能或实际的。例如，使用根据各示例实施例的GDE，迄今未考虑的用于从二氧化碳形成燃料、补救SO_x和NO_x污染的工艺是可能的且实际的。迄今未知的直接甲烷燃料电池也使用示例实施例GDE来被构造。

[0101] 在另一示例实施例中，一个或多个GDE被用来不仅将去极化气体注入或引入去极化电极，还以足够的量来迫使气体进入电解质以使得形成将在反应器内发生的气泡，从而使得在电解质内混合，并从而提高质量转移并降低浓度极化效果。或者，一个或多个GDE被用来注入惰性气体或惰性气体与去极化气体的某一组合。在这一实施例中，GDE充当精细的气体扩散器，且可执行两个功能：向电池添加气体以及还提供混合。因而，去极化气体和/或惰性气体可经由至少一个电极被迫使进入液体电解质，以造成液体电解质中的气泡形成和/或混合。

[0102] 优选地而非排他地，多孔导电材料通过物理上(例如，机械上)或化学上结合到气体可渗透材料来被附连到气体可渗透材料(例如，聚合物层)。优选地而非排他地，这通过一种或多种粘合材料的存在来达成，该粘合材料用于将多孔导电材料和气体可渗透材料粘合在一起。粘合材料可以存在于多孔导电材料与气体可渗透材料之间或它们的界面处的每一位置、基本上每一位置、或几乎每一位置。或者，粘合材料可以存在于多孔导电材料与气体可渗透材料之间的小选定点处。一种或多种粘合材料还可按图案来被施加以由此将多孔导电材料紧固地附连到气体可渗透材料。粘合材料可基本上或完全地包括形成气体可渗透材料的材料，例如形成聚合物层的聚合物材料。或者，粘合材料可以是混合物且包括可在粘合混合物上并发给予一个或多个其他所需属性的一种或多种不相关的材料，如还作为电导体或催化剂。

[0103] 另外，电极或气体可渗透材料(例如，聚合物层或膜)可包括或附连到或关联于被选择成具有足够透气性以允许穿过GDE的商业上有用的气体转移速率的致密薄膜，即阻挡层、材料、或薄膜。阻挡层可以是完全非多孔的、纳米多孔的，或包括多孔材料和非多孔材料的矩阵。阻挡层还可提供对抗电解质穿过电极或GDE的‘水淹’的附加保护。可任选地，阻挡层可被选择成限制一种或多种不合需要气体(例如水蒸气)渗透穿过气体可渗透材料、多孔导电材料或电极的量。合适的材料可被选择，例如具有高氧气或氢气转移但非常低的水蒸气转移。为促进这样的阻挡层、材料或薄膜的沉积，高度均匀的且具有极其平坦表面的中间层可被首先铺设。上述阻挡层、材料或薄膜随后可被沉积在‘中间’层上。中间膜层优选地而非排他地是多孔的，其中孔较小且在5nm到约50nm的范围内(但通常约10nm左右)。常见中间层化学物质可以是聚砜和聚醚砜。

[0104] 在又一示例形式中，多孔导电材料(导电层)是GDE的外表面的一部分且与气体可渗透材料相比相对较不憎水。在又一示例形式中，块GDE是气体可呼吸的且是液体不可渗透的。

[0105] 在各其他示例中：提供附连到、相邻放置、位于其上或成层于其上、或至少部分地在气体可渗透材料内的多孔导电材料或层；多孔导电材料或层与气体可渗透材料相关联；多孔导电材料或层位于气体可渗透材料之上和/或之内；和/或气体可渗透材料位于多孔导电材料或层之上和/或之内。在其他示例中，气体可渗透材料是气体可渗透膜或结构、气体可渗透聚合物膜或结构、气体可渗透多孔聚合物膜或结构、或气体可渗透多孔膜或结构。

[0106] 可任选地，但优选地，GDE是柔性的。可任选地，多孔导电材料或层至少部分地或完全地由柔性物质和/或以柔性形式来制成。可任选地，气体可渗透材料至少部分地或完全地由柔性物质和/或以柔性形式来制成。可任选地，气体可渗透材料至少部分地或完全地由聚合物或聚合物的组合来制成，例如PTFE、“延展的PTFE”(ePTFE)、聚乙烯或聚丙烯。聚合物本身可以或可以不是气体可渗透的。例如，聚合物本身可以不是气体可渗透的，但由该聚合物形成的结构或膜是气体可渗透的。

[0107] 在各示例方面，提供了使用电极和/或制造电极的方法中的一者或多者的电极、设备或电池，其中电极被用来产生气体-到-液体和/或液体-到-气体转换。在非限制性示例应用中，该电极可被用于：(i)将基于空气的氧气转换成较纯的氧气或纯氧；(ii)制造过氧化氢；(iii)制造燃料电池；(iv)在室温下操作的直接甲烷燃料电池。在其他示例中，电极被用于其他类型的电化学设备或电池中。

附图说明

[0108] 现在将仅作为非限制性示例且参考附图来描述各说明性实施例。根据以下描述，各示例实施例将变得明显，以下描述仅作为至少一个优选但非限制性的实施例的示例给出且结合附图来描述。

[0109] 图1(现有技术)描绘常规气体扩散电极的示意形式。该附图的下部是常规气体扩散电极的一部分的放大视图。

[0110] 图2以示意形式描绘根据本发明各实施例的示例3D电极或气体扩散电极(未按比例)。该附图的下部是该气体扩散电极的一部分的放大视图。

[0111] 图3描绘示例GDE的示意截面图(未按比例)。

[0112] 图4描绘其中两个外表面两者都导电的示例GDE的示意侧视图(未按比例)。

[0113] 图5(现有技术)描绘了常规电化学电池中的氯碱工艺的示意性图示。

[0114] 图6描绘被适配成在电合成(即，电化学)电池的每一电极处使用GDE的氯碱工艺的示意性图示。

[0115] 图7描绘被适配成在电合成(即，电化学)电池的每一电极处使用GDE(其中在阴极处引入去极化氧气)的氯碱工艺的示意性图示。

[0116] 图8描绘被适配成在电合成(即，电化学)电池的每一电极处使用GDE(其中在阴极处引入去极化氧气)且氢氯酸作为反应物的氯碱工艺的示意性图示。

[0117] 图9描绘被适配成在电合成(即，电化学)电池中只制造苛性碱的氯碱工艺的示意性图示。

[0118] 图10(现有技术)描绘了常规电化学电池中的Dow-Huron工艺的示意性图示。

[0119] 图11描绘被修改成在电合成(即，电化学)电池中使用一示例GDE的Dow-Huron工艺的示意性图示。

[0120] 图12描绘被修改成在电合成(即，电化学)电池中使用各示例GDE的Dow-Huron工艺的示意性图示。

[0121] 图13解说示例电池的示意图(未按比例)。

[0122] 图14描绘示例8中获得的电流对时间，其中示出了电压的规律性打开和关闭以及电压的增加。

[0123] 图15描绘示例9中描述的氢氧燃料电池所生成的极化曲线。

[0124] 图16描绘在室温下操作的直接甲烷燃料电池的示意图示。

[0125] 图17描绘了用甲烷和氧气冲洗达20分钟之后的直接甲烷燃料电池的极化曲线。

[0126] 图18描绘了可被用于污染补救的示例燃料电池的示意图示。

[0127] 图19示意性地示出一个或多个柔性3D电极可如何卷起或螺旋缠绕的示例。

[0128] 图20示意性地示出柔性3D电极例如在被堆叠或层压成阳极-阴极对之后可如何被形成示例螺旋缠绕的电池或设备的示例。

[0129] 示例

[0130] 仅作为示例给出的以下模式、特征或方面被描述以提供对一个或多个优选实施例的主题的更确切理解。

[0131] 制造3D电极和气体扩散电极(GDE)的新方法

[0132] 图2以示意形式解说可在本发明各实施例中使用的示例3D电极或GDE 115的一般结构。本发明各实施例的3D电极或GDE 115与常规3D颗粒固定床电极或GDE 110在以下方面是不同的：它将憎水孔结构的各特征与导电性(优选地催化导电性)分开成为两个不同的区域，与常规3D颗粒固定床电极或GDE中可能的相比，它们的属性中的每一者改进且可被更完全地控制。在一些实施例中，两个以上不同的区域可以是可能的。因而，3D电极或GDE 115的示例实施例可包括优选地还提供有催化剂的液体-和-气体-多孔导体130(即，多孔导电材料)，液体-和-气体-多孔导体130耦合到、附连到、毗邻、或相邻也优选地是液体电解质不可渗透(例如，强憎水)的非导电的气体可渗透材料120放置。气体可渗透材料120和导体130(即，多孔导电材料)基本上是不同的、分界的或分开的，从而分别提供第一区域135(导电区域)和不同的第二区域125(气体可渗透区域)。气体可渗透材料120和导体130优选地彼此相邻放置、毗邻、触及或邻接，使得可在边界区域或界面140处存在各区域外围的接触或重叠。与常规3D电极或GDE中可达成的相比，非导电的憎水的气体可渗透材料120可以显示更清楚地限定、更均匀、以及可能更小的平均大小的孔。液体-和-气体-多孔导体130可类似地比常规3D电极或GDE更具导电性。液体-和-气体-多孔导体的低憎水性(即，多孔导电材料)130通常也将看到它在正常操作条件下完全或基本上完全充满液体电解质，从而最大地促进催化作用。作为对比，非导电的气体可渗透材料120的液体不可渗透性或高憎水性通常将看到它在大气压力下完全没有或基本上没有液体电解质，从而最大地促进出入GDE 115的气体运送。

[0133] 气体可渗透3D电极115因而提供非导电的气体可渗透材料120和附连到气体可渗透材料120的多孔导电材料130。在操作中，气体可渗透材料120面向电池的气体侧且多孔导电材料130面向电池的液体电解质侧。在使用中，三相固液气边界能够形成在面向多孔导电材料130的气体可渗透材料120的表面122处或附近。

[0134] 多孔导电材料130耦合到、触及、相邻放置、附连到、或毗邻非导电的气体可渗透材料120(它可以是憎水的)，以形成或提供多孔导电材料130和非导电的气体可渗透材料120的或它们之间的界面140(或边界区域)。优选地，这提供了不同的、分界的或分开的两个区域(包括多孔导电材料130的第一区域135和包括非导电的气体可渗透材料120的第二区域125)。优选地，第一区域135和第二区域125被彼此相邻放置、毗邻、接触或邻接，使得存在第一区域135和第二区域125的界面140(或边界区域)。因而，在优选实施例的操作中，三相固液气边界形成在面向多孔导电材料130的气体可渗透材料120的表面122处或附近(它也可以在第一区域135(即，多孔导电材料130，它可包括催化剂)与第二区域125(即，非导电的气体可渗透材料120)之间的界面140处或附近(即，在边界区域处或附近))。在一个示例中，在电极的使用期间在电池或反应器中形成的固液气边界具有相关于电极115的宽度或厚度的基本上二维的宏观宽度。在另一示例中，固液气边界被形成在气体可渗透材料120和多孔导电材料130的界面140处。

[0135] 在这样的3D电极或GDE 115在导电侧接触液体电解质且在非导电侧接触气体材料时，以上物理特征造成三相固液气边界在表面122(或这两个区域之间的界面140)处或附近的形成。该三相固液气边界与常规3D电极或GDE中形成的相当不同。该边界在以下方面不同：与在常规3D电极或GDE中可达成的相比，它被清楚得多地限定、更窄、更稳定、和/或更稳健。例如，在表面122处或附近或者另选地在界面140处或附近形成的三相固液气边界具有

相关于电极115的宽度的二维或基本上二维的宏观宽度。

[0136] 这些特征是重要的，因为发明人发现示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)可以在以仔细地校准的方式被制造时，在气体可渗透材料120和导体130之间的界面140处将促进增强的或最大气体运送的经增强的或最优的憎水孔结构与具有经增强的或最优地导电的、经改进的或最大地催化的结构相组合。实际上，在示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)中的三相固液气边界处，该电极的关键属性中的每一者可以是理想的，或至少与以其他方式可能的相比更接近理想的。

[0137] 这一优化的效果可以是显著的且意料之外地重大。尽管更窄且被限于宏观上看起来是2D的几何形状，示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)中的三相固液气边界的电化学能力可显著改进且实际上远超常规3D电极或GDE(如GDE 110)。

[0138] 这是因为制造现有技术中当前采用的常规3D电极或GDE依赖于在单个材料内同时创建所有重要物理属性。这一办法实际上忽略了3D电极或GDE的关键属性(即，孔结构、憎水性、气体运送、液体运送、导电性、以及催化活性)通常是相互依赖的且因此不宜于在单个材料内容易地并发优化。示例实施例3D电极或GDE 115将这一限制纳入考虑并分开地优化各关键属性，从而在气体可渗透层120和导电层130之间的界面140处达到更优化的总体属性。

[0139] 发明人还发现，三相固液气边界实际上可以在宏观水平上包括具有意料之外地大的总体表面积的扭曲3D结构。如果导电区域135与气体可渗透区域125有某种程度的重叠，则情况尤其如此。

[0140] 这些非常根本的增强可以给予示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)各种意料之外且新颖的电化学和物理能力。这些能力包括：

[0141] 1.比常规3D电极或GDE中可达成的高得多的湿润压力和气泡点。“湿润压力”被定义为3D电极或GDE的液体电解质侧上相对于该电极的气体侧的最低过压，在此液体电解质渗透并使该电极水淹。“气泡点”被定义为3D电极或GDE的气体侧相对于该3D电极或GDE的液体电解质侧的最低过压，在此气体吹过该电极并在液体电解质侧上的电极表面处形成气泡。示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)通常具有超过0.2巴的湿润压力和气泡点，而常规3D电极或GDE(如GDE 110)通常具有0.2巴或更少的湿润压力和气泡点；

[0142] 2.与常规3D电极或GDE可实现的相比，更低的电阻抗、更高的电催化活性和反应性、以及催化材料的更高效的利用率，尤其是但非排他地在相对低的电流密度下操作时；以及

[0143] 3.促进迄今不可达到的气体-到-液体或液体-到-气体电化学反应的表观容量，或至少改进迄今尚未证明实际上可行的电化学反应，尤其是但非排他地在相对低的电流密度下操作时。这样的转换的示例包括从苛性碱和大气氧气电化学生产过氧化氢、从大气氧气生产纯氧、燃料电池的具有高能效的操作、以及通过直接甲烷燃料电池内甲烷的反应来直接生成电流。

[0144] 另外，示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)是柔性的且可以是双面的，从而允许它们部署在密集结构化的柔性的螺旋缠绕的以及其他电化学电池中，例如在申请人在2014年7月30日提交的同时提交的PCT专利申请“Modular Electrochemical Cells(模块化电化学电池)”中描述的那一类型的电化学电池，它通过援引纳入于此。

[0145] 示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)也可以按极低成本的方式来被制造，从而允

许以下各项的实际使用:(i)相对低的电流密度,这最小化电损失并从而最大化电效率,以及(ii)包括地球丰富元素的只在较低电流密度下高效地操作的低成本催化剂。通过这些手段,制造实际上且经济上可行的大规模电化学电池以用于工业规模电合成和电能应用中变得是可能的。这样的电池可达到在大规模生产和能量环境中迄今不可获得的能效。例如,氯可以使用氯-碱工艺以91%的能效来规模化制造,而最佳可获得的工业氯-碱工厂达到66%能效。

[0146] 可在示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)中达到的相对于常规GDE(如GDE 110)的较高湿润压力允许在大规模工业液体-到-气体电合成/电能电池中直接生产加压气体,而没有电极变得水淹和电解质泄漏出电解质室的风险('无水淹'操作)。可达到的较高气泡点意味着反应气体可经由气体扩散电极在压力下引入大规模工业气体-到-液体电合成/电能电池中,而不会在液体电解质中形成消耗能量的气泡('无气泡'操作)。这一方面的其他特征在2014年7月30日提交的申请人的同时提交的PCT专利申请"Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions"中描述,它通过援引纳入于此。

[0147] 本发明各实施例教导了利用液体-和气体-多孔导电层与气体可渗透的憎水层之间的界面来达成实际的且经济的优点(如上述优点)的办法。这些优点在区域125和135被仔细设计/选择、以经校准的方式制造、且彼此紧邻地定位时达成。即,三相固液气边界应当被增强或优化,通常通过仔细地校准的制造,以改进常规GDE。本发明的范围因此包括包含液体-和-气体-多孔导电层和气体可渗透憎水层之间的上述类型的界面并且以实际且经济的方式改进常规3D电极或GDE的3D电极或GDE。

[0148] 3D电极和GDE的制造

[0149] 如上所述,开发3D电极或GDE的新办法涉及分开地增强或优化在不同的位置中的3D颗粒固定床电极和气体扩散电极的一个或多个关键特征并随后组合沿界面经增强或优化的组件。因而,例如,对液体电解质的憎水性和多孔性的属性可以在非导电层中优化。这一层随后可沿或绕界面来与分开的多孔导电层(其中电导和催化属性已被优化)组合。

[0150] 憎水材料可以是市场上可购得的具有高憎水性和基本上均匀的孔大小的延展的PTFE膜。这样的膜是根据与常规3D颗粒固定床电极或GDE中可能的相比更精确的规范来制造的。

[0151] 导电材料可以是金属材料,如金属网或网格(装饰或涂敷有催化剂-粘合剂混合物),与常规3D颗粒固定床电极或GDE中使用的碳黑相比它固有地更具导电性。多孔导电金属可以基于憎水性来被选择以匹配液体电解质。

[0152] 小量PTFE和碳黑可被用在3D电极的制造中;例如,在粘合材料中用以将导电层中的催化剂粘合到金属材料。然而,与常规3D颗粒固定床电极和GDE的关键差异是PTFE和碳黑不形成其中可形成三向固液气边界的超结构。相反,固液气边界被形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近,或者在另一示例中,这可被称为在憎水多孔区域和导电区域之间的界面处或附近。

[0153] 发明人研究了3D电极中的这样的界面并且发现它们可产生惊人的且意料之外的高效电化学系统。它们的功效看起来得自它们的唯一性结构,这通过仔细且经校准的构造来带来。对于经改进的性能,这可能需要结合3D电极在低电流密度下(在适中的电压下)的

操作，低电流密度诸如从1mA/cm^{2}到500mA/cm^2，或优选地从1mA/cm^{2}到200mA/cm^2，或优选地从1mA/cm^{2}到100mA/cm^2。

[0154] 通用示例实施例

[0155] 一种开发3D电极的新办法涉及将现有的普遍可用的多孔材料进行适配，使得它们可充当实际上有用的3D电极。

[0156] 在一优选示例中，提供了一种3D电极，它包括气体可渗透材料(它是液体不可渗透的)、至少部分地覆盖气体可渗透材料(它是液体可渗透和气体可渗透的)的多孔导电材料(如覆盖气体可渗透材料的一侧或一侧的一部分)、以及将气体可渗透材料和多孔导电材料彼此粘合或附连的粘合材料。粘合材料(它可以是材料的混合物)渗透气体可渗透材料达比气体可渗透材料的厚度小的深度。在一个示例中，粘合材料可以存在于多孔导电材料和气体可渗透材料之间。在另一示例中，粘合材料存在于多孔导电材料和气体可渗透材料的界面或边界区域处。在另一示例中，粘合材料将多孔导电材料与气体可渗透材料贴在一起。

[0157] 因而，多孔导电材料(例如，导电金属层)被提供在3D电极的一个表面处或附近，且气体可渗透材料(例如，非导电层)被提供在3D电极的另一相对的表面处或附近。所得复合3D电极的导电性因而沿3D电极的厚度而变化。多孔导电材料(例如，导电金属层)是气体可渗透的且至少部分地(优选地完全)是液体可渗透的，而气体可渗透材料(例如，非导电层)是气体可渗透的且是液体不可渗透的。在一个示例中，多孔导电材料(例如，导电金属层)可以是3D电极的外表面的一部分且与气体可渗透材料相比相对较不憎水，而块3D电极是气体可呼吸的且是液体不可渗透的。

[0158] 在3D电极处于使用中时，三相固液气边界被形成在3D电极内，优选地在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。与电极或气体可渗透材料的厚度相比，固液气边界就宏观宽度而言很窄。优选地，固液气边界的最大宽度相关于3D电极的宽度(或厚度)而言或相关于气体可渗透材料的宽度(或厚度)而言是二维的或基本上二维的。在另一示例中，固液气边界的最大宽度在气体可渗透材料和多孔导电材料之间的边界区域或界面中小于或等于所施加的粘合材料的厚度。

[0159] 与电极的宽度相比，固液气边界很窄。这可依赖于所使用的电极材料的宽度以及应用。在一个示例中，固液气边界可具有小于400μm的最大(或宏观)宽度。在其他示例中，固液气边界可具有小于约300μm；或小于约200μm；或小于约100μm；或小于约50μm；或小于约10μm；或小于约1μm；或小于约0.1μm；或小于约10nm的最大(或宏观)宽度。作为对比，常规气体扩散电极通常在燃料电池气体扩散电极的情况下使其固液气边界分布在从0.4mm到0.8mm的厚度上，或甚至更大，如在工业电化学气体扩散电极中是若干毫米。

[0160] 在其他示例中，固液气边界的最大宽度可以相关于电极的宽度来定义，或相关于各组成材料或层之一的宽度来定义。在一个示例中，固液气边界可具有小于电极的宽度的约30％的最大宽度。在其他示例中，固液气边界可具有小于电极宽度的约20％；或小于电极宽度的约15％；或小于电极宽度的约10％；或小于电极宽度的约5％；或小于电极宽度的约1％；或小于电极宽度的约0.1％；或小于电极宽度的约0.01％的最大宽度。

[0161] 优选地，但不是必需的，多孔导电材料是纯净的或高度纯净的金属。例如，多孔导电材料可以但不限于是纯或纯化的镍或不锈钢。或者，多孔导电材料可以是诸如Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au或Ag等金属或它们的混合物或合金。或者，多孔导电材料可以是涂敷有

另一金属的金属。例如，多孔导电材料可以是涂敷有镍的不锈钢。或者，多孔导电材料可以是涂敷有Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au或Ag的不锈钢。在又一些示例中，多孔导电材料可以是涂敷有导电层或金属层的聚合物，如涂敷有金属层的聚合物织物。在又一些示例中，多孔导电材料可以形式上相称地是非金属的但显示出类似于金属的导电属性；例如碳织物或碳布材料。

[0162] 在一些示例中，3D电极的导电区域或部分(它可包括多孔导电材料和粘合材料(如果使用的话))包括小于或等于约10％碳原子、或者小于或等于约20％碳原子、或者小于或等于约30％碳原子。碳原子可被提供作为多孔导电材料的一部分或附连到多孔导电材料，和/或被包括作为粘合材料的组分，在这种情况下，导电区域或部分由多孔导电材料和粘合材料来提供。这可提供显著的益处，因为碳比金属便宜且也更轻。在另一示例中，3D电极的导电区域或部分可包括活性碳。在这些示例中，导电区域或部分不仅仅是连续金属或连续金属涂层，如将从金属喷涂获得的。使用活性碳的益处在于与金属相比，一些催化剂(如纳米级催化剂)可更好地关联于或粘合到活性碳。

[0163] 在一个示例中，多孔导电材料是不锈钢网格，例如每英寸100行(LPI)的不锈钢网格(厚度约60-80微米)，它在例如50℃温度以及500kPa压力下通过层压与包括碳黑(约10％重量)、纳米级镍颗粒(约80％重量)以及离聚物(如基于磺化四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物(例如，Nafion™材料))(约10％重量)的约20微米厚的粘合混合物层一起被施加到延展的PTFE(ePTFE)的聚合物膜，该聚合物膜已通过丝网印刷被预涂。

[0164] 在其他示例中，粘合材料层的厚度可以是从约1微米到约100微米，或约10、约30、约40、约50、约60、约70、约80、约90或约100微米。粘合材料可包括：

[0165] 碳黑(从约1％到约30％重量，或从约1％到约20％重量，或从约1％到约10％重量，或从约1％到约5％重量，或者约5％、或约10％、或约15％、或约20％、或约25％、或约30％重量)，

[0166] 镍颗粒或纳米颗粒(从约1％到约90％重量，或从约1％到约80％重量，或从约1％到约70％重量，或从约1％到约60％重量，或从约1％到约50％重量，或者约10％、或约20％、或约30％、或约40％、或约50％、或约60％、或约70％、或约80％、或约90％重量)，和/或

[0167] 离聚物，如基于磺化四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物(例如，Nafion™材料)(从约1％到约30％重量，或从约1％到约25％重量，或从约1％到约20％重量，或从约1％到约10％重量，或从约1％到约5％重量，或者约5％、或约10％、或约15％、或约20％、或约25％、或约30％重量)。

[0168] 在另一示例中，气体可渗透材料是多孔聚合物膜或结构。在另一示例中，气体可渗透材料可以由从(但不限于)PTFE、聚丙烯、聚乙烯或聚砜的群中选择的一种或多种物质制成或形成。气体可渗透材料可以是任何介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构，这些介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构有足够多孔或可渗透以允许移动、转移、渗透或运送一种或多种气体穿过或跨过该材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构(即，气体可渗透材料)的至少一部分。即，制成气体可渗透材料的物质本身可以或可以不是气体可渗透的，但由该物质形成或制成或者至少部分地由该物质形成或制成的材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构是气体可渗透的。气体可渗透材料也可被称为“可呼吸”材料。仅作为示例，气体可渗透材料可以是多孔膜，且制成或形成气体可渗透材料的物质可以是聚

合物，如PTFE。在一个示例中，3D电极是气体扩散电极。

[0169] 优选地，气体可渗透材料具有基本上均匀的孔大小。粘合材料在多孔导电材料(例如，导电金属层)和气体可渗透材料(例如，非导电的聚合物层)之间提供边界区域中的粘合层，且在边界区域的两侧上，孔在大小和分布上基本上是均匀的。例如，平均孔大小可以在约10nm到约500nm之间，或优选地在约50nm到约500nm之间，或优选地在约100nm到约500nm之间，或在更具体示例中大小约为0.1、0.2、0.3、0.4或0.5微米。在最优选的示例中，气体可渗透材料具有约50nm到约500nm的平均孔大小且由PTFE形成。

[0170] 例如，普遍可获得的且相对不贵的非导电的多孔材料由延展的PTFE(也称为ePTFE)制成或形成(其中PTFE＝聚四氟乙烯)。ePTFE包括微观上很小的憎水PTFE的高度多孔(通常60-80％多孔性)织构网络。ePTFE的重要属性在于它是高度多孔的但也是高度憎水的。其他可广泛获得的日用型多孔聚合物膜由(但不限于)聚丙烯、聚乙烯、聚砜以及其他类似同族聚合物来制成或形成。

[0171] 应当注意，尽管品牌名Goretex®聚合物材料可被使用，但在下文描述的应用中，发明人发现使用Goretex®聚合物材料不是优选或最优的。实际上，发明人发现由General Electric公司制造的具有一些不同属性的ePTFE膜在大多数电化学设备中提供最佳且最优化的效用。

[0172] 在一个示例中，粘合材料渗透气体可渗透材料(例如，聚合物层)的深度在约1nm到约10μm、或约50nm到约1μm、或约50nm到约500nm的范围中。在一特定示例中，多孔导电材料是100LPI(LPI＝每英寸行数)的镍网格，气体可渗透材料是0.2微米PTFE膜且粘合材料是碳黑(约10％重量)、镍纳米颗粒(约80％重量)以及基于磺化四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物(例如，Nafion™材料))(约10％重量)的组合，且粘合材料渗透气体可渗透材料达大于0但小于气体可渗透材料的厚度的深度，例如小于约850nm。

[0173] 在另一形式中，提供了一种制造3D电极的方法。各步骤包括：选择气体可渗透材料，例如具有基本上均匀的孔大小；并随后使用粘合材料作为粘合剂，在用于层压的合适的(‘经校准的’)热和压力下施加多孔导电材料以部分地涂敷气体可渗透材料。粘合材料优选地渗透气体可渗透材料达小于气体可渗透材料的厚度的深度。

[0174] (‘经校准的’)层压步骤可包括：特定的施加热或热范围；特定的施加压力或压力范围；特定的施加时间或时段；和/或特定的施加环境或环境范围。

[0175] 使用可控制层压技术将一种或多种多孔导电材料(例如作为一个或多个多孔导电层或网格)附连到气体可渗透材料(例如，多孔聚合物膜)被采用来生产3D电极。在以此方式形成时，具有意料之外且经改进的电化学性能的3D电极可被实现，尤其是相对于其他3D电极和制造成本而言。此外，不相关的材料(例如，包括催化剂或其他材料)可被方便地添加到或形成在一个或多个多孔导电材料、层、或网格和气体可渗透材料之上或之间，以产生在电能或电合成应用中实际且有用的3D电极。这样的3D电极的可用性使得一定范围的电能和电合成应用的实用性是可行的或改进了其实用性。使用常规颗粒固定床或气体扩散电极技术，这样的应用通常不可行或相对较不实际。

[0176] 多孔导电材料，例如作为网格、膜、或层提供，可被施加到具有特定(且优选地很窄)范围的孔大小的一种或多种气体可渗透材料，例如作为网格、膜、或层提供，如水净化工业中使用的可广泛获得且相对低成本的聚合物膜。这样的膜被制造成包含非常特定和窄小

范围的孔大小。通过将这样的膜或其他气体可渗透材料适配或修改成为3D电极，可方便地给予3D电极高度合乎需要的且以其他方式不可获得的孔属性。例如，3D电极可以用在常规3D电极中不能容易地、可靠地、或不贵地达成的微小(例如，大小小于500nm)和合理地且基本上均匀的孔来方便且可靠地制造。另外，所需的孔大小可通过选择不同气体可渗透材料(例如，作为膜或网格来提供)来容易地改变，以供适配或修改成3D电极。具有各种各样的孔大小的气体可渗透材料是可容易获得的。

[0177] 多孔导电材料(例如，导电金属材料、网格或层)可被施加，使得所产生的3D电极因变于所存在的电化学表面积而显示不同寻常的高电化学活性。

[0178] 通用示例实施例——气体扩散电极(GDE)

[0179] 当旨在用于气体扩散电极(GDE)类型的应用中时，多孔导电材料(例如，金属材料或层)优选地但非排他地施加，使得所产生的3D电极创建唯一清楚地限定的、狭窄且稳定的三向固液气边界。在一特定示例中，多孔导电材料可具有约1nm到约1000μm范围中、或约1μm到约100μm范围中、或约5μm到约40μm范围中的厚度。通过控制气体可渗透材料(例如，聚合物层)的孔大小，还可控制3D电极(例如，3D GDE)的重要物理属性，如湿润压力、气泡点、以及气体可渗透性。

[0180] 在一示例实施例中，在GDE是使用先前形成的聚合物膜作为气体可渗透材料来制造的情况下，GDE可具有与所使用的聚合物膜(即，气体可渗透材料)基本上相同的湿润压力。在其中具有0.2μm平均孔大小的膜被用作GDE中的气体可渗透材料的示例情况下，膜与GDE两者的湿润压力都是3.4巴(这样的示例聚合物膜可从General Electric公司购得)。因而，液态水将只有在液体侧施加3.4巴压力时才渗透并水淹GDE。在PTFE之上添加气体仍然可渗透但液态水不可渗透的致密薄膜可以将湿润压力增加到10巴或更大。作为对比，就申请人所知，所有其他已知GDE具有当前不超过0.2巴的湿润压力。因而，在一种形式中，本示例电极具有高于0.2巴的湿润压力，且优选地约3.4巴或更大。

[0181] 在优选示例中，多孔导电材料通过物理上(例如，机械上)或化学上结合到气体可渗透材料来被附连到气体可渗透材料(例如，聚合物层)。这可通过一种或多种粘合材料的存在来达成，该粘合材料用于将多孔导电材料和气体可渗透材料粘合在一起。粘合材料可以存在于多孔导电材料与气体可渗透材料之间的每一位置、基本上每一位置、或几乎每一位置。或者，粘合材料可以存在于多孔导电材料与气体可渗透材料之间的选定点或区域处。一种或多种粘合材料还可按图案来被施加以由此将多孔导电材料紧固地附连到气体可渗透材料。粘合材料可基本上或部分地包括形成气体可渗透材料的材料，例如形成聚合物层的聚合物材料。或者，粘合材料可以是混合物且包括可在粘合混合物上并发给予一个或多个其他所需属性的一种或多种不相关的材料，如还作为电导体或催化剂。

[0182] 在一个示例中，粘合材料附连到气体可渗透材料(例如，聚合物材料或层)的多孔结构的表面。在另一示例中，粘合材料渗透气体可渗透材料(例如，聚合物材料或层)的多孔结构达小于气体可渗透材料(例如，聚合物材料或层)的厚度的深度。

[0183] 示例气体可渗透或可呼吸3D电极可通过在气体可渗透材料上粘合材料(例如，粘合层)内沉积催化剂、此后通过在其上附连或层压多孔导电材料来形成。在一个示例中，可以气体可渗透非导电材料来开始，并随后使用包含一种或多种催化剂的粘合材料在其上形成粘合层。对于这一组合，多孔导电材料可以使用合适的热和/或压力来被层压。

[0184] 在一优选示例中，3D电极是柔性的。多孔导电材料或层可以至少部分地或完全地由柔性物质和/或以柔性形式来制成。气体可渗透材料可以类似地至少部分地或完全地由柔性物质和/或以柔性形式来制成。可任选地，气体可渗透材料至少部分地或完全地由聚合物或聚合物的组合来制成，例如PTFE、“延展的PTFE”(ePTFE)、聚乙烯或聚丙烯。聚合物本身可以或可以不是气体可渗透的。例如，聚合物本身可以不是气体可渗透的，但由该聚合物形成的结构或膜是气体可渗透的。

[0185] 多种其他工业电化学工艺可从气体去极化GDE的使用中获益，如果它们实际上可行的话。这些包括以下各项的电化学制造：(a)过氧化氢，(b)来自CO_2的燃料，(c)臭氧，(d)苛性碱(不含氯)，(e)高锰酸钾，(f)氯酸盐，(g)高氯酸盐，(h)氟，(i)溴，(j)过硫酸盐，以及其他。电冶金应用(如，金属电解冶金)也可从与阳极去极化相关联的能量节省中获益；金属电沉积发生在这样的电池的阴极侧，同时在阳极释出氧气。如果氧气释出被合适的气体扩散阳极上的过氧化氢所替代，则这将产生显著的能量节省。然而，常规GDE的机械特性使得它们不适于限定窄隙室，从而限制它们在电冶金工艺中广泛使用的未分开的电解电池中的应用。此外，常规GDE在工业级电解器中普遍使用的电解溶液的水压头下将泄漏。纸浆和造纸工业中的若干工业电化学工艺也可从可被气体去极化且经受更高压力差的另选GDE的使用中获益，包括：(a)“黑液”电解，(b)“妥而油(Tall Oil)回收”以及(c)除氯电解。在甚至非常轻微的液体压力的累积之后GDE的水淹也仍然是燃料电池(如氢氧燃料电池)中的特定且公认的问题。

[0186] 因而，电化学电池可被用在以下各项的电化学制造中：(a)过氧化氢，(b)来自CO_2的燃料，(c)臭氧，(d)苛性碱(不含氯)，(e)高锰酸钾，(f)氯酸盐，(g)高氯酸盐，(h)氟，(i)溴，(j)过硫酸盐，(k)氯气，(l)苛性碱(一般而言)，(m)来自甲烷的CO_2，以及其他。

[0187] 在各替换示例中，电化学电池涉及对特定工业而言唯一性的电化学工艺。示例包括：

[0188] (i)电冶金应用，如金属电解冶金；

[0189] (ii)纸浆和造纸工业应用，如：(a)“黑液”电解，(b)“妥而油(Tall Oil)回收”以及(c)除氯电解；以及

[0190] (iii)燃料电池和相关设备应用，如氢氧燃料电池，包括但不限于碱性燃料电池。

[0191] 在另一示例方面，有益效果可由于以下事实而获得：根据各示例实施例的GDE使得在电池或设备中执行全新化学工艺成为可能或实际的。例如，使用根据各示例实施例的GDE，迄今未考虑的用于从二氧化碳形成燃料、补救Sox和NOx污染的工艺是可能的且实际的。

[0192] 在另一示例实施例中，一个或多个GDE被用来不仅将去极化气体注入或引入去极化电极，还以足够的量来迫使气体进入电解质以使得形成将在反应器内发生的气泡，从而使得在电解质内混合，并从而提高质量转移并降低浓度极化效果。或者，一个或多个GDE被用来注入惰性气体或惰性气体与去极化气体的某一组合。在这一实施例中，GDE充当精细的气体扩散器，且可执行两个功能：向电池添加气体以及还提供混合。因而，去极化气体和/或惰性气体可经由至少一个电极被迫使进入液体电解质，以造成液体电解质中的气泡形成和/或混合。

[0193] 在各其他示例中：提供附连到、相邻放置、位于其上或成层于其上、或至少部分地

在气体可渗透材料内的多孔导电材料或层;多孔导电材料或层与气体可渗透材料相关联;多孔导电材料或层位于气体可渗透材料之上和/或之内;和/或气体可渗透材料位于多孔导电材料或层之上和/或之内。在其他示例中,气体可渗透材料是气体可渗透膜或结构、气体可渗透聚合物膜或结构、气体可渗透多孔聚合物膜或结构、或气体可渗透多孔膜或结构。

[0194] 通用示例实施例——具有用于将水蒸气排除在液体电解质之外的阻挡层的3D电极和气体扩散电极(GDE)

[0195] 示例实施例3D电极或GDE可纳入对相关气体流高度或基本上可渗透但对气体形式的反应溶剂的运送而言相对较不可渗透或不可渗透的一个或多个阻挡层或阻挡薄膜。存在若干这样的阻挡层或薄膜的示例。氧气气体高度可渗透但水蒸气难以渗透或不可渗透的这样的阻挡层或薄膜的示例包括聚烯烃(polyolefin)、聚(甲基戊烯)(poly(methylpentene))、有机硅聚合物(organosilicon polymer)薄膜、碳氟化合物(fluorocarbon)或全氟化碳聚合物(perfluorocarbon polymer)(尤其是超支化氟碳聚合物)(hyperbranched perfluorocarbon polymer),或它们的混合物。在3D电极(例如,3D GDE)中纳入这样的阻挡层防止3D电极外部的气体流被所使用的溶剂的气体形式(例如,水蒸气)污染,且还保护3D电极外部的气体通道免于被冷凝水阻塞、妨碍、或水淹。3D电极关于避免水淹的唯一性属性因而可被传送到在其中使用它的电池内的气体通道和管道的整个网络。

[0196] 另外,因为实际上难以完全防止3D电极中较大孔的形成或防止来自扩展使用过程中形成的缺陷,阻挡层或阻挡薄膜可充当遮挡多孔结构中的大孔和/或缺陷(它们可损害3D电极执行所需功能的能力,举例而言诸如防止水淹)的装置。

[0197] 阻挡层或阻挡薄膜可位于3D电极的气体侧。或者,阻挡层或阻挡薄膜可位于3D电极的液体侧上、多孔导电材料(例如,导电金属材料)和气体可渗透材料(例如,非导电聚合物层)之间。

[0198] 优选地,阻挡层或阻挡薄膜是从3D电极的气体侧生成(作为反应产物)或添加(作为反应物)的气体高度或基本上可渗透的,但对在3D电极的液体侧所使用的溶剂(即,电解质)的固体、液体、或气体组分而言是难以渗透或不可渗透的。例如,在形成液态水和氧气气体之间的界面的3D电极中,阻挡层或阻挡薄膜是氧气气体高度或基本上可渗透的,但对气体水蒸气是难以渗透或不可渗透的。在其中3D电极形成甲烷/天然气与液体溶剂之间的界面的第二示例中,阻挡层或阻挡薄膜是甲烷/天然气高度或基本上可渗透的,但对液体溶剂的其他形式是不可渗透或难以渗透的。

[0199] 在一特定示例中,3D电极是复合电极,且包括作为非编织层(例如,高密度聚乙烯纤维,诸如举例而言Tyvek™聚合物材料)提供的、附连到在一侧包含聚合物致密薄膜(例如,聚甲基戊烯阻挡层)且在另一侧包含金属网格的阻挡层的气体可渗透材料,其中金属网格被粘合材料粘合到聚合物层。

[0200] 用于制造示例3D电极或GDE的一些通用方法

[0201] 在一个示例中,可以作为非导电材料提供的气体可渗透材料来开始,并随后通过在气体可渗透材料上沉积导电金属材料来施加多孔导电材料。在又一示例中,一种或多种催化剂随后可作为粘合层的一部分被沉积,随后使用合适的热和/或压力将电极组装件层压成单个结构。在又一示例中,可以涂敷粘合材料以在气体可渗透材料(例如,聚合物层)上

提供包含一种或多种催化剂的粘合层，并随后将气体可渗透材料与预涂有相同粘合材料的金属材料或层层压在一起。存在制造示例实施例的若干其他方法。

[0202] 示例3D电极和GDE的一些通用优点

[0203] 如上所述，本发明各实施例的3D电极中清楚地限定且狭窄的气固液界面的存在可以消除在其他类固液气电极(如常规气体扩散电极或喷淋床电极)中造成的问题中的许多问题。可被消除或减少的问题的示例包括但不限于固液气边界的不稳定、不同构、波动和/或故障。这一类型的问题可造成不均匀、低出产率、不完整或不正确的反应，以及其他。

[0204] 另外，3D电极可以提供上述类型的意料之外的经放大的电化学属性，包括所沉积的催化剂(包括在粘合层中)的每单位体积的非常高的电极活性。

[0205] 发明人已发现这一类型的意料之外的和不成比例的优点可以在电极界面按仔细的经校准的方式来制造时实现。对于经改进的性能，电极还可能需要在相对低的电流密度下操作，这些电流密度诸如从1mA/cm^2到500mA/cm^2，或优选地从1mA/cm^2到200mA/cm^2，或优选地从1mA/cm^2到100mA/cm^2(包括边界值)。

[0206] 因而，例如，与使用其他类型的电极的通常情况相比，利用该3D电极的氢氧燃料电池通常需要较小量的催化剂。所产生的3D电极也并非必然需要纯氧气或高度压缩的大气氧气作为给料(PEM燃料电池即是这种情况)。所产生的3D电极也并非必然需要给料气的加湿(PEM燃料电池中是这种情况)。这些优点是因为本发明实施例的3D电极中的导电层是清楚地限定的、狭窄的且具有3D电极的每单位体积的高电化学面积而获得的。

[0207] 可实现的其他有利特征尤其包括：(i)界面区域中的催化剂是最大地活性的，(ii)催化剂没有因沉积在其他非界面区域(其中催化剂不活动)中而浪费，(iii)反应物被改进或具有对电极表面的最大接入且在质量转移方面经受较少限制，以及(iv)在一个示例应用中，水分子产物被从电极的反应表面容易且快速转移走(由于相对狭窄的导电层以及其高电化学表面积)。

[0208] 仅出于说明性目的且不限制本发明，现在描述常规气体扩散或颗粒固定床电极中可发生的代表性常见问题，并示出在本发明实施例的3D电极中可如何消除它。

[0209] “水淹”是在液体(产物或反应物)部分或完全充满气体扩散电极，从而造成固液气边界的崩溃并阻塞与气体(反应物或产物)的电化学接触时出现的现象。水淹是燃料电池(如氢氧燃料电池)中需要将给料气体加湿的特定问题。水淹可由水经由系统性增量渗透穿过电极的非同构孔进入气体扩散电极而造成，或者它可以由给料气流中的水蒸气的自发凝结而造成。不管其起因，水淹总是造成这样的燃料电池的电压输出和功率生成的下降。

[0210] 然而，水淹在本发明各实施例的3D电极的正常操作条件下没有发生，因为三相固液气边界太过清楚地限定且太过狭窄。在这样的电极中，存在液相和气相的非常清楚的分开，意味着穿过GDL的增量浸透不会发生。此外，该界面的狭窄性确保任何大小的任何凝结被容易地吸收并拉回液相，从而有效地消除水淹的可能性。

[0211] 以上优点向本发明实施例的3D电极给予了实用性和低成本，以及相对于所采用的电流密度的高性能。这些属性使得3D电极在各种工业应用中是实际且有用的，包括但不限于电能和电合成应用。在不使用本发明实施例的3D电极的情况下，许多这样的应用实际上是不可行的。3D电极还允许制造用于这些转换的实际且可行的设备，如螺旋缠绕反应器等。

[0212] 在又一些说明性示例应用中，3D电极还可被用来改进用于以下各项的电化学设备

或使其可行:(i)将基于空气的氧气转换成纯氧或较纯的氧气;(ii)制造过氧化氢;或(iii)用作燃料电池,氢氧燃料电池和直接甲烷燃料电池两者。这些示例电化学设备共享共同特征,因为相对于所采用的电流密度,3D电极全部显示非常高的电化学活性。这一活性看起来至少部分地得自从空气分离和消耗氧气的意料之外的强能力;据信得自3D电极中清楚地限定且狭窄的三向固液气边界的属性。该界面看起来通过空气中的氧气造成显著的选择性反应。该反应被如此强地促进,以致于甚至在空气中的氧气被大大地消耗之后它也在密封气室中继续,从而使得在气室中形成部分真空。这样的部分真空通常将停止或至少部分地显著延缓该反应。然而,在这些电池中,真空继续增长,直至实际上空气中的所有氧气被消耗。就发明人所知,之前尚未观察到这样的效果。这无疑是因为在这些示例中,固液气边界被仔细地创建成具有850nm量级的宽度/厚度。这意味着电极将在相对低的电流密度处高度高效地操作。

[0213] 除上述优点之外,本发明实施例的3D电极还可显示以下优点:

[0214] (1)比任何已知常规气体扩散电极中可获得的显著更高的湿润压力。常规气体扩散电极通常在施加<0.2巴的外部压力时水淹。作为对比,当前实施例的电极在气体可渗透、水不可渗透层中包含均匀的孔结构,使得它们可在泄漏之前需要远远更高的外部压力。例如,实施例电极可包含相对小/微小且均匀的孔大小,如约10nm到约500nm之间、或在一个示例中约0.2微米,这可导致降低或避免在高达3.4巴的施加压力下电极水淹。这意味着可以跨电极施加相当大的压力差,例如在电极的一侧具有与电极的另一侧上的气体区相比的更高压力的电解质,例如约3.4巴的压力差,充分高于先前已知的电极。就此,本发明实施例的电极在泄漏前可经受相对更高的压力。

[0215] (2)电极的柔性、电极中使用的材料可任选地是柔性的或可弯曲的,且例如能够卷起或螺旋缠绕。气体可渗透材料可以从例如不同的多孔聚合物材料和/或不同的孔大小中选择,以实现电极的所需属性。这一柔性有别于作为刚性结构的许多先前电极。

[0216] (3)生产相对大尺寸的电极的能力。例如,对于商业应用,可容易地生产具有大于或等于0.05m、0.1m、0.2m、0.3m、0.4m、0.5m、1m或2m宽度和/或长度的电极。在另一示例中,可容易地生产约0.05m、约0.1m、约0.2m、约0.3m、约0.4m、约0.5m、约1m、约2m或更大宽度和/或长度的电极。在其中电极被卷起或螺旋缠绕的应用中,在卷起之前平坦的电极可优选地具有约0.05m或更大、约0.1m或更大、约0.2m或更大、约0.3m或更大、约0.4m或更大、约0.5m或更大、约1m或更大、约2m或更大的宽度,以及具有约0.5m或更大、约1m或更大、约2m或更大、约3m或更大、约4m或更大、约5m或更大、约10m或更大的长度。卷起或缠绕的电极可具有约0.05m或更大、约0.1m或更大、约0.2m或更大、约0.3m或更大、约0.4m或更大、约0.5m或更大、或甚至更大的直径。这一相对大的尺寸有别于只能以小尺寸(例如,尺寸上至多0.01m的量级)来生产的许多先前电极。尺寸尺度的差异不是微不足道的因素,因为许多小电极不能在尺寸上简单地扩展。例如,在具有小尺寸电极的相对小的电池中,不需要具有或考虑电池/电极中的高导电性,因为所涉及的距离小,所以相关联的阻抗相对小。相反,在较大规模电池/电极中,如本示例,这一问题远远更具挑战性,且沿非常良好的导电通路需要更高导电性。因此,小规模电极结构通常且简单地不能扩展到大规模电极。

[0217] 示例气体扩散电极(GDE)的其他方面

[0218] 出于本说明性示例的目的,引用覆盖有细镍网格(每英寸200行;由Precision

eForming公司制造)(即,多孔导电材料)的延展PTFE(ePTFE)膜(General Electric公司;孔大小0.2微米)(即,气体可渗透材料)的组合,它们可任选地由包括乙醇/水中的约5-15%Nafion(由Ion Power公司提供)以及约20-50%重量的填料和/或催化剂材料的粘合材料或粘合剂-催化剂材料保持在一起。

[0219] 图1描绘当前(现有技术)工业中广泛使用的常规气体扩散电极(GDE)110的示意形式。在其中电极包含旨在促进气体扩散的区域或层的情况下,图1解说了该气体扩散电极或区域。图2以示意形式解说了示例3D电极115的一般结构。在常规GDE 110中,导电颗粒(如碳颗粒)通常与非导电的憎水Teflon颗粒混合,并随后被压缩和/或烧结成单个单元,其孔结构是不清楚地限定的且是不均匀的。作为对比,在本发明GDE 115的实施例中,多孔导电材料130和气体可渗透材料120基本上分界或分开,但在边界区处可存在重叠。气体可渗透材料120(例如,非导电的憎水材料/元件)的孔结构是清楚地限定的且是均匀的。

[0220] 如在图3中可看到的,宽度为w的示例3D电极205包括宽度为d的导电层或区域210以及宽度为w-d的非导电层或区域。尺寸不是精确的且仅用于说明。在层压电极的一个特定示例的情况下,3D导电层210(即,多孔导电材料)包括细镍网格,它具有约5-8μm的厚度,而3D非导电层211包括ePTFE膜,它具有约20μm的厚度。

[0221] 尽管在这种情况下非导电层或区域211比导电层或区域210厚,但在所制造的3D电极的其他情况下无需如此。使用其他气体可渗透材料和其他技术,这一相对比率可相当不同,其中导电层或区域210较厚且非导电层或区域211较薄。

[0222] 例如,在用漆刷施加粘合材料的电极的情况下,导电层包括细镍网格和粘合材料。提供粘合层的粘合材料的厚度使用漆刷不易于控制,使得可造成例如至多高达约112μm的粘合层厚度。此外,粘合材料渗透ePTFE层或膜的最外部分(达约0.1-0.8μm深),使得导电部可累积多达约120μm厚。非导电部通常将是约19.2-19.8μm厚。因而,在这种情况下,三相固液气边界将落在0.8+120=120.8μm的最大厚度内。这样的大厚度一般表示本发明实施例的GDE情况下的极限,但也已在最极限的情况下达到了400-500μm的厚度。一般而言,但非排他地,通过将独立的多孔金属结构层压到ePTFE膜来形成的本发明实施例的GDE将具有厚度小于约100μm的三相固液气边界。

[0223] 在常规GDE中,整个GDE是导电的,且GDE内不同的孔大小和中等量的Teflon粘合剂被用来创建在常规GDE内部形成的固液气边界。然而,因为常规GDE中的孔是通过融合不同孔大小的各层来创建的,所以对孔大小和分布的控制相对很差。孔因此一般是宽的且是不均匀地分布的。此外,孔一般很大,通常在GDE的外边缘处直径最好也是30微米。在GDE内创建的固液气边界因此被很差地控制且是不清楚地限定的,在GDE内的深度方面具有很大变化。在GDE的使用期间发生的小变化因而可能还将界面移位,从而使得GDE易于不稳定或甚至崩溃。因而,气体-液体电化学转换中的常见问题是GDE的水淹。这在固液气边界逐渐将自身重新定位到GDE的中心直至GDE实际上充满液体时出现。

[0224] 尽管常规GDE依赖于较大孔在中心的存在以提供气体到界面的低压力进入,但本发明实施例的示例GDE依赖于相对于与导电层或区域210的界面235的体积而言重大的、大的、相对大的或基本上很大的非导电层或区域211来提供气体的低压力进入。

[0225] 一个优点涉及如何沿3D GDE的整个长度发生电化学气体-液体反应的迄今不可用的均匀性。因为固液气边界被紧紧地约束且是均匀的,所以这样的反应将沿电极的长度在

界面的所有点上基本上以同样的方式发生。源自界面中的非同构性和不稳定性的实际问题(如许多常规GDE中出现的)因此可在相当大的程度上被消除。这些包括但不限于反应物/产物的局部过量(或覆没/淹没),从而导致低效的反应、能量浪费(例如,局部热点)、或电极降级。此外,一旦被创建,界面就相对稳定且易于维持——比常规GDE更稳定且容易地维持。这些属性造成了与相当的常规GDE相比,每单位电化学面积或催化剂的每单位体积可更具活性的3D电极。

[0226] 另一特征在于固液气边界是相对脆弱的。这意味着固液气边界可因气体压力的不明智的施加(从面向气体的一侧)而(可逆地且暂时地)降级。例如,GDE的气体侧上的甚至相对小的过压也可将液体推出导电层,从而减少边界的表面积。这将发生在膜聚合物层的所谓"气泡点"处。在极限情况下,液体可甚至实际上被推离电极,从而破坏固液气边界或使其过小而实际上无用。此外,在这样的情况下,气泡可变得困在导电层或区域210中,从而使得难以(但并非不可能)重新生成电极。为避免这样的可能性,紧密地控制外部气体压力并确保导电层或区域210在操作之前被正确地"湿润"一般是合乎需要或必要的。一旦操作,本发明实施例的GDE就一般是高度稳定的。尽管固液气边界因它们可在施加过量压力时被毁坏或破坏而是"脆弱的",但应当注意,破坏三相边界所需的压力远高于常规GDE的情况。即,示例GDE中的三相固液气边界与常规GDE的情况相比远不那么脆弱。

[0227] 考虑示例电极的另一方面,存在各种方式来测量材料的透气度。例如,可以使用孔隙仪来确定空气因变于所施加的压力(以psi为单位)穿过膜和经涂敷膜的流速,以每分钟公升(L/min)为单位。测量透气度的另一方式是使用'Gurley数'(格利数)尺度,它用Gurley密度计来获得。这测量特定固定体积的空气(2.5cm^3)在固定施加压力(0.44psi)穿过固定面积(0.645cm^2)的样本所花费的时间(以秒为单位)。样本的透气度与Gurley数成反比。即,Gurley数越大,样本越不透气。

[0228] 在所测量的所有施加压力下,本示例3D电极(例如,使用经处理或涂敷的ePTFE膜)具有非常类似于未经处理或未被涂敷的ePTFE膜的透气度。作为对比,使用Gortex™膜作为'电解质泄漏阻挡'的常规气体扩散电极的透气度非常显著地下降。例如,常规气体扩散电极中使用的Gortex™膜通常具有50-800秒的Gurley数。在一个示例中,在它们被层压成常规气体扩散电极后,它们的Gurley数增加到约9000-16000秒。这意味着与只使相同量的空气穿过Gortex™膜相比,它花费20-180倍时间来将相同量的空气穿过这样的电极(使用Gortex™膜)。

[0229] 因而,在根据本发明实施例的一些特定示例3D电极中,优点在于3D电极具有改进的透气度,或基本上是空气可渗透的,而常规3D电极较不透气。即,在一个示例中,3D电极的透气度与气体可渗透材料(例如,聚合物膜)的透气度类似、约相等、相同、或基本上类似、基本上约相等、或基本上相同。

[0230] 图4示意性地示出GDE 208,其中气体可渗透材料(如气体可渗透聚合物层)已在其两侧上与多孔导电材料(如导电金属层)层压在一起或附连到多孔导电材料。第二导电层250可与第一导电层220同时施加到GDE 208。或者,第二导电层250可在施加了第一导电层220之后被施加。在以上示例中描述的相同制造手段或其他手段可被用来生成双侧GDE 208。

[0231] 不管其制造方法如何,在GDE 208的两侧上具有金属层、区域或涂层的效果是使得

中央非导电核或区域211也是气体可沿其通过的通道。外部金属层、区域或涂层面向液相(例如,在一个示例中是水)。

[0232] 在这样的双侧气体扩散电极208的主体内所得的膜气体通道211可对气体而言是显著地可渗透的。即,所得的气体通道可能够容纳并携带意料之外地大量气体,甚至在大气压力下。例如,在特定而非限制性应用中,在充当在约10mA/cm^2电流密度下操作的水电解电池中的阴极时(这造成每天每平方米电极几何表面生成1000公升氢气),这样的双侧气体扩散电极208可扩展到离所附连的氢气收集装置至多约2.5米远,而电极208的内部气体通道不会在沿其长度的任何点处变得饱和并且不能携带更多氢气。这样的双侧GDE 208可通过浸入电解质的溶液中来使用,其中气体被馈送到或来自非导电中央区域或核211。

[0233] 示例气体扩散电极(GDE)的新颖属性——压力和温度对能效和水淹的效果

[0234] 本发明实施例的示例GDE的特征在于它们允许向液体电解质施加比GDE中的气体上存在的压力更高的压力。高液体压力(相对于GDE的面向气体一侧上的气体的对应压力)通常具有改进电化学反应的能效的效果。作为对比,在它们水淹(并从而变得不可操作)之前,常规GDE通常只可处理非常低的液体压力。

[0235] 例如,包含具有平均孔大小为0.2μm的General Electric公司PTFE膜(用作水净化工业中的膜蒸馏)作为它们的聚合物层的GDE在它们水淹之前通常能够经受高达约3.4巴液体压力。这是因为PTFE膜具有3.4巴的湿润压力(或"进水"压力)。

[0236] 因而,在这种情况下,采用这样的GDE的电化学电池可使其液体电解质加压到比GDE的面向气体侧上的压力以及气体中的压力高最多3.4巴。涉及气体-到-液体或液体-到-气体转换的许多电化学工艺被这一类型的压力差有利地影响。这样的大压力差因此可具有显著提高发生在GDE电极处的半反应的能效的效果。即,可以比以其他方式所需的电压低的所施加的电池电压来实现特定生产率。

[0237] 作为对比,常规GDE通常具有低于0.2巴的湿润压力,意味着它们在对液体电解质施加0.2巴以上时水淹。在这样的情况下,向液体电解质施加高于0.2巴的更高压力差的选项因而是不可用的。

[0238] 因此,在一个示例实施例中,采用GDE的电化学电池可使其液体电解质加压到比GDE的面向气体一侧上的压力和气体中的压力高至少0.2巴且至多约3.4巴。

[0239] 本发明实施例的示例GDE的第二特征是它们在温度升高时不同寻常的属性。较高温度的一个效果是增加GDE内水蒸气的量并且因此还增加水蒸气在GDE内凝结的可能性(水淹)。与具有0.1巴湿润压力的常规GDE相比,具有例如3.4巴的高湿润压力的示例GDE远不那么易于湿润(如果没有湿润的话,实际上不可湿润)。出于这一原因,与具有较高湿润压力(例如,3.4巴)的本发明实施例的GDE相比,在温度升高的情况下,常规GDE将具有更大的水淹风险。

[0240] 因而,采用本发明实施例的示例GDE的电池可使它们的液体电解质加热到比具有常规GDE的电池更高的温度,而没有使GDE水淹的风险。对于许多电化学工艺,更高的温度具有提高电极处的半反应的能效的效果,并从而提高总体工艺的能效。此外,大多数电解电池是"自加热"的,因为过量能量(它必须被施加以驱动反应)作为热来释放。

[0241] 说明性示例——使用导电金属的沉积来制造电极

[0242] 在其他替换示例中,提供了3D电极,它包括气体可渗透材料和部分地涂敷气体可

渗透材料的多孔导电材料。回头参考图3来解说这一电极结构，多孔导电材料渗透气体可渗透材料达小于气体可渗透材料的厚度(w)的深度(d)。例如，深度在约5纳米到约0.4毫米之间，取决于气体可渗透材料(例如，气体可渗透膜)的足够厚度。或者，在另一优选形式中，深度在气体可渗透材料的厚度的约1/100,000到约1/1.5之间。

[0243] 导电层被形成在3D电极的一个表面处，且非导电层被提供或形成在3D电极的另一相对的表面处。3D电极的导电性因而沿3D电极的厚度而变化。导电层是气体可渗透的且至少部分地是液体可渗透的，而非导电层是气体可渗透的且是液体不可渗透的。导电层是3D电极的外表面的一部分，且与气体可渗透材料相比相对较不憎水，而块3D电极是气体可呼吸的且是液体不可渗透的。

[0244] 在其他示例形式中：在被用作GDE时，三向固液气边界被形成在3D电极内；与3D电极或气体可渗透材料的厚度相比，固液气边界在宏观宽度上是狭窄的。例如，固液气边界可至多850nm宽。

[0245] 一般而言，对于在此讨论的示例，提供了一种用于制备3D电极或GDE的工艺，包括以下步骤：用于制造3D电极或GDE的制造步骤，包括确定或设置三相固液气边界的宽度，优选地该宽度相关于3D电极或GDE的宽度是狭窄的；以及以低电流密度(例如，从1mA/cm^2到500mA/cm^2、或从1mA/cm^2到200mA/cm^2、或从1mA/cm^2到100mA/cm^2)操作3D电极或GDE的操作步骤，优选地在电池中。

[0246] 回头参考图3作为这一另选示例的结构说明，其中金属和/或粘合材料已渗透非导电层或区域211的孔，最接近界面235或边界区域的导电层或区域210也可具有与非导电层或区域211基本上相同或至少非常相似的孔结构和其他属性(例如，憎水性、湿润、以及气体/液体可渗透性)。在这样的情况下，层或区域210、211之间的边界区域或界面235在结构变化方面没有与电变化方面那样多地被表征。实际上，它只是导电性的边界区域或界面。在边界或界面235的一侧上，层或区域210是导电的或在某种程度上是导电的，而在边界或界面235的另一侧上，层或区域211是非导电的。此外，在边界、边界区域或界面235的两侧上，孔是均匀的且很小(在这种情况下0.2微米，但使用其他膜可获得更小的孔)。对于这一类型的示例3D电极，存在基本上均匀或高度均匀的孔结构和分布，尤其是导电-非导电边界周围，这可通过仅仅选择不同膜来用作气体可渗透材料来被容易地改变。重要的其他属性(例如，憎水性、湿润、以及气体/液体可渗透性)在界面235的两侧上也不变。

[0247] 此外，导电层或区域210的气体可渗透性等同于或大于非导电层或区域211(当然，除了在非最优情况下，其中膜已被所施加的过厚导电层阻挡)。因而，气体可容易地且均匀地穿过电极205(在该另选示例中)。另外，3D电极205的气体可渗透性可容易地表征，由其中气体可渗透性数据可例行存在的未经涂敷的气体可渗透材料来创建或与未经涂敷的气体可渗透材料基本上相同。

[0248] 3D电极的液体可渗透性很大程度上或甚至完全依赖于气体可渗透材料和与其相互作用的液体。亲水聚合物允许亲水液体平滑且均匀地通过。对与憎水液体相互作用的憎水聚合物而言，情况也是如此。在其中聚合物与液体之间存在失配的情况下，在液体与3D电极之间造成了界面。该界面的范畴和性质依赖于所涉及的材料。

[0249] 在进一步的各种示例中，GDE的湿润压力与所使用的聚合物层或膜(例如，0.2μm平均孔大小的General Electric公司膜)的湿润压力相同，它约为3.4巴。因而，只有在液体侧

施加3.4巴的压力时，液态水才渗透并穿过膜，从而使膜水淹。作为对比，申请人所知的所有其他GDE都具有不超过0.2巴的湿润压力。

[0250] 在各其他示例中：提供至少部分地在气体可渗透材料内的多孔导电材料或层；多孔导电材料或层与气体可渗透材料相关联；多孔导电材料或层位于气体可渗透材料之上和/或之内；和/或气体可渗透材料位于多孔导电材料或层之上和/或之内。优选地，但并非必需，导电材料是金属，导电材料在被施加之后是多孔导电材料的形式。例如，形成多孔导电材料的导电材料可以是镍。或者，该金属可以是Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au、或Ag。此外，多孔导电材料可以由碳黑颗粒形成。

[0251] 在又一些示例中，导电层或部分的深度(d)在约1nm到约10μm、或约50nm到约1μm、或约50nm到约500nm的范围中。在一特定示例中，多孔导电材料由镍形成，气体可渗透材料是0.2微米PTFE膜，且深度大于0且小于约850nm。

[0252] 在这一形式的3D电极的示例制造方法中，各步骤包括：选择气体可渗透材料，例如具有基本上均匀的孔大小；并随后作为经校准步骤，施加导电材料以部分地涂敷气体可渗透材料，从而形成多孔导电材料。多孔导电材料渗透气体可渗透材料达小于气体可渗透材料的厚度的深度。经校准的步骤可包括：特定的施加模式；特定的施加时间或时段；特定的施加电流或电流范围；特定的施加温度或温度范围；和/或特定的施加环境或环境范围。执行经校准沉积的理想条件通常由研究程序来确定，以实现合适狭窄且清楚限定的具有所需宽度范围(如从50到850nm宽)的固液气边界。在一个示例中，导电材料可以是镍且可通过真空沉积在大于约0.455g/m^2且小于约3.64g/m^2的负载下来施加。优选地，在这一特定示例中，镍在约1.82g/m^2的负载下提供，这具有向电极给予在10mA/cm^2的电流密度下操作以制造以下各项时意料之外的经放大的电化学属性的效果：(i)从大气氧气制造纯氧，(ii)从水性碱性溶液制造过氧化氢，或(iii)碱性燃料电池或直接甲烷燃料电池中的电势和电流。

[0253] 使用可控制的涂敷技术将一种或多种导电材料经校准地或仔细地施加到气体可渗透材料(例如，多孔聚合物膜)可被用来产生3D电极。当以经校准的方式被形成时，一个或多个导电层可以形成具有意料之外的且经改进的电化学性能的3D电极的一部分，尤其是相对于其他3D电极以及制造成本而言。进一步的各层(例如，包括催化剂或其他材料)可被方便地添加到或形成在一个或多个导电层上，以产生在电能或电合成应用中实际且有用的更复杂的3D电极。

[0254] 示例气体可渗透或可呼吸3D电极可通过在气体可渗透材料上沉积导电材料或层并可任选地随后在导电材料或层上沉积催化剂来形成。在一个示例中，可以气体可渗透非导电材料来开始，并随后在气体可渗透非导电材料上形成导电材料或层，且此后沉积一种或多种催化剂。

[0255] 在以此方式制造的示例3D电极的情况下，且回头参考图3中所示的结构，在从外表面220穿过导电层或区域210移动(它可渗透气体可渗透材料达深度d)时，存在憎水性的渐变。外部金属-粘合剂表面220相对较不憎水，但在朝高度憎水的非导电表面230移动进入非导电层或区域211时，这变得更加憎水。这一憎水性变化的距离可能很小，在一个示例中，实际上仅是粘合材料渗透气体可渗透材料的深度，例如在ePTFE孔结构的情况下是约0.1-0.8μm。这比限定或近似导电层的厚度的深度d(例如，在一些示例中，约8μm到约120μm)更窄。

[0256] 因而，对于该特定3D电极，像水等液体溶剂可能能够部分渗透进入导电外层或区

域210的距离中的至少一些，在一个示例形式中，导电外层或区域210可通过施加或沉积金属涂层来提供。但水将被抵制并且不能渗透到高度憎水的内部。在一个示例中，液体因此被限制在ePTFE的最外部分的约0.1μm到约0.8μm厚处，ePTFE具有高内部表面积，它的大部分可以是导电的(在附连金属涂层之后)。液态水进入电极205因此被严密地控制，且在一个示例中，在最外层内创建约0.1μm到约0.8μm深的固液气边界。在这一界面处，来自电极205的非导电侧230的气体遇到来自膜外部的在导电的金属化区域处的液体进入。

[0257] 根据各方面，作为示例，提供了：

[0258] (1)使用可控制的涂敷技术将一种或多种导电材料仔细校准地施加到气体可渗透材料(如多孔聚合物膜)可产生具有显著且意料之外的稳健性、活性、以及每单位体积电化学面积的3D导电电极，且在该电极被配置成用于气体-到-液体和/或液体-到-气体工艺中时，显示出唯一性的清楚限定的、狭窄的、以及稳定的三向固液气边界；

[0259] (2)在按经校准的方式施加时，这一类型的导电层构成具有意料之外的且经放大的电化学性能的3D电极的形成，尤其是相对于其他3D电极和制造成本而言；

[0260] (3)附加的各层(包括催化剂或其他材料)可被方便地添加到或形成在一个或多个导电层上，以产生尤其是在电能或电合成应用中实际上有用的更复杂的3D电极结构；

[0261] (4)例如，如在以上(1)-(3)点中描述地所制造的3D电极的可用性使得各种各样的电能和电合成应用的实用性是可行的或改进了其实用性。使用常规固定床或气体扩散电极技术，这样的应用通常不可行或相对较不实际。

[0262] 在各示例形式中，涂敷技术包括但不限于金属真空涂敷、喷涂、浸涂、无电镀敷以及电镀、粉末涂敷，等等。在各示例形式中，催化剂或其他层通过包括但不限于以下各项的技术来施加：电镀或无电镀敷、粉末涂敷、浸涂、真空涂敷，等等。尽管诸如这些技术等涂敷技术先前已被应用于随后已被用于促进电催化转换的膜，但发明人发现，这样的金属涂敷可按不同的方式来优化，这提供了新颖且经改进的催化属性，尤其是但非排他地在低电流密度下操作时。在这样的情况下，唯一性的优化模式旨在在作为GDE来操作期间达成清楚地限定的且狭窄的固液气边界，如具有从约50到约850nm的宏观或最大宽度。

[0263] 可任选地，但优选地，3D电极是柔性的。可任选地，但优选地，气体可渗透材料至少部分地或完全地由柔性的物质制成，例如至少部分地或完全地由聚合物或聚合物的组合制成，例如PTFE、ePTFE、聚乙烯、聚砜、或聚丙烯。聚合物本身可以或可以不是气体可渗透的。例如，聚合物本身可以不是气体可渗透的，但由该聚合物形成的结构或膜是气体可渗透的。

[0264] 使用层压来制造GDE

[0265] 在另一特定示例中，由General Electric公司制造的用于水处理工业(孔大小为0.2微米)的延展PTFE(ePTFE)膜具有置于该膜上的细镍网格(每英寸200行；由Precision eForming公司制造)。该网格随后被仔细地抬起，在一个边缘处开始，且粘合材料(乙醇/水中15％Nafion；由Ion Power公司提供，包含10％重量的碳黑，由Sigma-Aldrich提供)层被施加到膜表面。网格此后被释放并被允许接触经涂敷的膜。在60℃下干燥达4小时后，网格被粘合到PTFE膜的表面。这一制造方法可按若干方式被修改。粘合材料可被施加到或涂在未连接的网格和膜上并随后被干燥，从而使得网格被粘合到膜。或者，粘合材料可被分开施加到膜表面和网格，经涂敷的湿润的膜和网格随后结合并被干燥。

[0266] 可被用作GDE的示例电极的进一步方面和细节可以在申请人在2014年7月30日提

交的同时提交的PCT专利申请“Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication(复合三维电极及制造方法)”中找到,它通过援引纳入于此。

[0267] 在工业应用中部署示例实施例GDE

[0268] 被应用为GDE的3D电极允许实现新型电合成(即,电化学)或电能电池。该电池包括液体电解质和至少一个气体扩散电极,如上所述。使用中的GDE可以作为气体去极化电极来操作,且包括液体电解质基本上不可渗透的气体可渗透材料,以及在至少一个气体扩散电极的面向液体电解质的一侧上提供的多孔导电材料。多孔导电材料可通过层压到气体可渗透材料而附连到气体可渗透材料。或者,多孔导电材料可以通过涂敷在气体可渗透材料的至少一部分上来被附连到气体可渗透材料。

[0269] GDE和用于形成GDE的材料或层可任选地但优选地是柔性的。这有利地允许GDE以及包括GDE的反应器或电池被弯曲或缠绕。为了形成螺旋缠绕的设备,平坦薄膜的多层安排可被卷成螺旋缠绕的安排。螺旋缠绕安排随后可被装入筒中,该筒将螺旋缠绕的元件保持就位在模块内,同时允许电解质穿过该模块。作为替换或可任选地,平坦薄片安排中的多层电化学反应器没有被缠绕成螺旋,而是被部署成其平坦薄片安排;这是平坦层安排的电化学反应器。这一电池安排的优点在于它提供了高构造密度,且从而可提供在电化学反应器或电池中部署气体扩散电极的不贵方式。

[0270] 在另一实施例中,这提供了包括多个中空构造电极(作为阴极或阳极中的任一者或两者)以及多个其他电极(作为相对的电极)的电化学反应器。多个中空构造阴极包括具有导电层的气体可渗透但液体不可渗透的中空构造材料,该材料可包括催化剂。多个中空构造阳极包括具有导电层的中空构造气体可渗透膜,该膜可包括催化剂。这些方面的进一步细节可在申请人在2014年7月30日提交的同时提交PCT专利申请“Modular Electrochemical Cells(模块化电化学电池)”中找到,它通过援引纳入于此。

[0271] 利用具有高于0.2巴的湿润压力/气泡点的GDE

[0272] 在应用该方法和/或电化学电池的实施例时,这一类型或类别的GDE在工业电化学反应中可非常有用。通常被实现的所得的能效的改进或其他益处源自必须在GDE中被创建并维持以达到最大功效的两个关键特征:

[0273] a.在操作期间,GDE内的三向固液气界面应当以清楚限定的、窄、和/或稳定的状态来被维持。这一界面的质量及其再现性越高,GDE的电化学和催化活性就可能越高这是因为气体-液体反应严重依赖于清楚且不变的界面。

[0274] b.GDE的电极面应当被维持成在操作期间无气泡或基本上无新气泡形成。这是因为电极表面处的气泡阻碍了反应物到达该表面且阻碍了产物离开该表面(气泡“遮挡”电极表面)。另外,气泡将电解质从电极之间转移走(即,它们用气体空隙替代了电解质)。这具有潜在地极大增加溶液阻抗的效果,从而造成浪费的能耗。

[0275] 该方法和/或电化学电池的实施例帮助改进、创建和/或维持以上特征,如所使用的GDE可能最佳的。仅出于说明性目的,描述了一些代表性情况的示例,其中该方法和/或电化学电池帮助创建并维持具有0.2巴以上湿润压力和/或气泡点的GDE中的上述特征。

[0276] 在一个示例中,该方法和电化学电池可帮助维持三向固液气界面的质量,同时仍然创建最大地有利于反应本身的条件。因而,考虑在非常高的绝对气体压力下最有利地执行的反应。通常,施加非常高的气体压力通过GDE同时仍然维持气体-液体界面是极其困难

的。然而，各示例实施例通过提供液相被加压来允许高或极高气体压力，使得气相超过液相的压力差不达到气泡点。以此方式，气体-液体界面的质量被维持，且的确提供创建并维持气体-液体界面的手段，甚至在施加高或非常高的气体压力下亦然。

[0277] 在另一示例中，对于其中液体侧超过气体侧的大压力差是优选或最优的电化学工艺的情况，该方法和/或电化学电池帮助抑制GDE处的气泡形成。这可在液体电解质中的反应物化学物质在GDE的电极表面处被电化学地转换成气态产物时发生。在这样的情况下，液体侧超过气体侧的高压力差通常将具有增加电极表面处的创建和保持液体电解质中的气泡所需的阈值分压的效果。这一阈值分压理论上将增加与压力差相同的量。例如，考虑在大气压力下在气体分压在该表面处达到5巴时在液体电解质中在GDE的导电表面处形成气泡的情况。现在考虑在2巴压力被施加到液相而气相被维持在大气压力的情况。为了在电极表面处形成气泡，表面处的气体分压现在将必须超过7巴(＝正常5巴+附加施加的2巴压力)。在使气泡形成更加困难的过程中，产物气体从而改为被鼓励从电极表面穿过GDE的气体可渗透、液体不可渗透部分来直接迁移到其面向气体一侧。

[0278] 该方法和/或电化学电池可类似地帮助抑制电化学工艺中在GDE处的气泡形成，其中反应物气体在GDE处被转换成液体产物。在这种情况下，反应物气体从气体侧穿过GDE迁移至其导电表面，在此被转换成液相产物。在这样的情况下，只有在气体压力超过GDE的所谓“气泡点”时，气泡才被形成在电极表面处。增加GDE的液体侧上的压力的效果随后实际上还将气泡点增加了相同的量，并从而使得较不可能形成气泡。例如，利用具有0.2μm孔的延展PTFE(ePTFE)膜的上述GDE的气泡点在2巴的区域内。因而，如果在突然和意料之外的气体压力摆动期间，GDE气体压力到达2巴，而GDE液体压力是大气压力，则将在电极表面处形成气泡。然而，如果液体被加压到3巴，则只有在GDE气体压力意外地达到5巴(＝2巴正常气泡点+所施加的3巴附加压力)的情况下，才在电极表面处形成气泡。因而，在这种情况下，液体电解质相对于GDE的气体侧的高压力还可阻碍并抑制气泡形成。

[0279] 在按以上方式之一避免或抑制气泡形成时，可以因而：

[0280] (i)提高液体-到-气体化学转换的内在效率；和/或

[0281] (ii)最小化通常因电化学电池中电极表面处气泡的存在而相关联的负面效果。

[0282] 例如，GDE可以微小(小于约500nm、或小于约250nm)且均匀的孔来被方便地且可靠地制造，这些孔在常规GDE的制造中不能容易地或不贵地达成。例如，平均孔大小可以在约50nm到约500nm之间，或在约100nm到约500nm之间，或在约100nm到约250nm之间，或在更具体示例中约为0.1、0.2、0.3、0.4或0.5微米。另外，所需孔大小和其他属性可通过简单地选择不同聚合物膜以适配于GDE中来容易地改变。具有各种各样的孔大小和均匀分布的物理属性的膜是可容易获得的。通过控制基板聚合物的孔大小，还可控制GDE的重要物理属性，如湿润压力、气泡点、以及其气体可渗透性。

[0283] 这一类别或类型的GDE通常具有与所使用的气体可渗透聚合物膜基板基本上相同的湿润压力。例如，具有平均孔大小0.2μm的PTFE膜(可从General Electric公司获得以用于基于膜的蒸馏)具有3.4巴的湿润压力。包含这样的膜作为金属材料、元件、或涂层(多孔导电材料)的位置的旁边或之上的非导电的气体可渗透聚合物层(气体可渗透材料)的GDE通常也将显示出约3.4巴的湿润压力。因而，液态水将只有在液体旁边或之上施加3.4巴压力时才渗透并水淹GDE。此外，PTFE能抵抗在氯-碱电池中的阴极处使用的苛性碱溶液(如

32％NaOH溶液)且不受其影响。层压、附连或涂敷在PTFE膜上的金属元件(如镍或镍网格)也能抵抗苛性碱溶液且不受其影响。

[0284] 作为对比，常规GDE具有据称不超过0.2巴的湿润压力，意味着它们容易地允许电解质泄漏，甚至在非常轻微的液体压力的情况下亦然。

[0285] 生产相对大尺寸的电极的能力。例如，对于商业应用，可容易地生产具有大于或等于0.05m、0.1m、0.2m、0.3m、0.4m、0.5m、1m或2m宽度和/或长度的电极。在另一示例中，可容易地生产约0.05m、约0.1m、约0.2m、约0.3m、约0.4m、约0.5m、约1m、约2m或更大宽度和/或长度的电极。在其中电极被卷起或螺旋缠绕的应用中，在卷起之前平坦的电极可优选地具有约0.05m或更大、约0.1m或更大、约0.2m或更大、约0.3m或更大、约0.4m或更大、约0.5m或更大、约1m或更大、约2m或更大的宽度，以及具有约0.5m或更大、约1m或更大、约2m或更大、约3m或更大、约4m或更大、约5m或更大、约10m或更大的长度。卷起或缠绕的电极可具有约0.05m或更大、约0.1m或更大、约0.2m或更大、约0.3m或更大、约0.4m或更大、约0.5m或更大、或甚至更大的直径。这一相对大的尺寸有别于只能以小尺寸(例如，尺寸上至多0.01m的量级)来生产的许多先前电极。尺寸尺度的差异不是微不足道的因素，因为许多小电极不能在尺寸上简单地扩展。例如，在具有小尺寸电极的相对小的电池中，不需要具有或考虑电池/电极中的高导电性，因为所涉及的距离很小，所以相关联的阻抗相对小。相反，在较大规模电池/电极中，如本示例，这一问题远远更具挑战性，且沿非常良好的导电通路需要更高导电性。因此，小规模电极结构通常且简单地不能扩展到大规模电极。

[0286] 可被利用作为气体去极化电极(例如，气体去极化GDE)的示例电极的进一步方面和细节可以在申请人的2014年7月30日提交的“Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication(复合三维电极及制造方法)”、2014年7月30日提交的“Modular Electrochemical Cells(模块化电化学电池)”、以及2014年7月30日提交的“Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions(用于管理电化学反应的方法和电化学电池)”的各同时提交的PCT专利申请中找到，它们全部通过援引纳入于此。

[0287] 去极化气体可由至少一个气体扩散电极接收以将电极进行气体去极化。去极化气体将会发生在至少一个气体扩散电极处的半反应改变成能量上更加有利的半反应。通过将气体可渗透材料(例如，非导电的气体可渗透的憎水膜)适配到气体扩散电极的制造中，可以将孔属性方便地给予极其合乎需要的均匀地分散的以及以其他方式不可获得的气体扩散电极。其他合乎需要的属性也可被给予GDE，如湿润、憎水/亲水以及气体或液体渗透属性。

[0288] 以下示例提供各特定实施例的更详细描述。对于本发明的范围而言，各示例旨在是说明性而非限制性的。

[0289] 示例1——气体去极化的现象

[0290] 在大多数工业电化学工艺中，反电极对该工艺而言不是生产性的。通过使用例如经氧气或氢气去极化的电极，理论电池电压可降低约1.23V。

[0291] 氢气去极化阳极：例如，在低pH，在存在水作为电解质时，以下反应在工业电解工艺的阳极处是常见的：

[0292] $2\,H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$ $\qquad E^0_{ox} = -1.23\ V$

[0293] 然而，在通过添加氢气气体将阳极去极化时，以下反应发生：

[0294] $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $E^0_{ox} = 0.00\ V$

[0295] 改变阳极反应的效果因此是使总体电池电压降低1.23V。

[0296] 类似情况存在于高pH，在存在水作为电解质时，以下反应在工业电解工艺的阳极处是常见的：

[0297] $4\ OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$ $E^0_{ox} = -0.40\ V$

[0298] 然而，在通过添加氢气气体将阳极去极化时，以下反应发生：

[0299] $H_2 + 2\ OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $E^0_{ox} = 0.83\ V$

[0300] 改变阳极反应的效果因此是使总体电池电压降低1.23V。

[0301] 氧气去极化阴极：在低pH，在存在水作为电解质时，以下反应在工业电解工艺的阴极处是常见的：

[0302] $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^0_{red} = 0.00\ V$

[0303] 然而，在通过添加氧气气体将阳极去极化时，以下反应发生：

[0304] $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$ $E^0_{red} = 1.23\ V$

[0305] 改变阴极反应的效果因此是使总体电池电压降低1.23V。

[0306] 类似地，在高pH，在存在水作为电解质时，以下反应在工业电解工艺的阴极处是常见的：

[0307] $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH$ $E0_{red} = -0.83\ V$

[0308] 然而，在通过添加氧气气体将阳极去极化时，以下反应发生：

[0309] $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $E0_{red} = 0.40\ V$

[0310] 改变阴极反应的效果因此是使总体电池电压降低1.23V。

[0311] 示例2——通过使用气体扩散电极(GDE)改进氯碱工艺的能耗

[0312] 图5(现有技术)示意性地解说现代常规氯碱电池500中的电极配置。阳极浸在被酸化到pH 2-4的盐水溶液中(通常25％NaCl)。在所施加的电势下，氯气的气泡(从溶液中的氯离子)形成在阳极上。气泡在电池的顶部被收集。过量Na^+离子随后迁移跨过离子交换膜(在这一示例中，是Na交换膜，在图5中标记为“C”)进入其中存在阴极的分开的室。阴极室中的电解质通常是高度腐蚀性的，是32％NaOH(‘苛性碱’)。苛性碱是该工艺的潜在地有价值的产物，它通常以市场价销售。在所施加的电势下，氢气气体的气泡形成在阴极处且在电池的顶部被收集。氢气是该工艺的不想要的副产品，且必须被去除。

[0313] 如上所述，发生的半反应如下：

[0314]

在阳极：	$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$	$E^0_{ox} = -1.36\ V$
在阴极：	$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$E^0_{red} = -0.83\ V$

		$E^0_{电池} = -2.19\ V$

[0315] 尽管形式电池电压是2.19V，但一般必须施加显著更高的电压才能在实际应用中驱动该工艺。这部分地用于克服阳极和阴极处溶液中存在的气体气泡510而造成的溶液电

阻。另外，在它们被释放之前，气泡覆盖电极的很大部分，从而降低电化学活性表面积和每一电极的生产力，并造成进一步的电阻；这被称为电极的“遮蔽”。

[0316] 例如，在典型的工业“膜”氯碱电池中，驱动电压在3.0-3.6V范围内，电流密度200-500mA/cm^2(这一数据是从Andreas Jess和Peter Wasserscheid，Wiley-VCH，2013年的书“Chemical Technology，An Integral Textbook”的第796页上的表6.19.6提取的。在这些情形下制造1kg氯气所需的电能可被计算为2.49kWh/kg Cl_2。该反应($E_{电池}$2.19V)所需的理论最小电能是1.65kWh/kgCl_2。这一类型的典型的工业电池因此以如下电效率来操作：(1.65/2.49)x 100＝66％电效率。其余电能作为热被释放。

[0317] 在两个电极被根据本文描述的各示例实施例中的一者或多者的GDE代替时氯碱工艺的效率可被改进。这种情况在图6中示意性地示出。每一电极处的半反应保持与以上相同。

[0318] 图6中的电池相对于图5的关键变化是在阳极或阴极处不再产生气体的气泡，或至少基本上不产生。相反，氯气和氢气气体通过它们相应的GDE而没有形成气泡。没有气泡显著地降低了电池中的溶液电阻，并且还消除了电极表面上的“遮蔽”现象(其中气泡粘合到电极表面)。如此，使用这样的GDE可显著地增强总体工艺的电效率，意味着较低的驱动电压可被施加以用于相同的氯气和/或苛性碱生成速率。

[0319] 因而，提供了一种包括液体电解质605和气体扩散电极(阳极610或阴极620)的电合成或电能电池600。气体扩散电极包括液体电解质基本上不可渗透的气体可渗透材料；以及在气体扩散电极的液体电解质侧上提供的与NaCl或NaOH溶液相邻的多孔导电材料。

[0320] 此外，如图6所示，电池600包括第二气体扩散电极。在这一示例中，第一气体扩散电极是阴极620且第二气体扩散电极是阳极610。第二气体扩散电极包括液体电解质基本上不可渗透的第二气体可渗透材料；以及在第二气体扩散电极的液体电解质侧上提供的第二多孔导电材料。

[0321] 第二气体可渗透材料可以与第一气体可渗透材料相同。或者，第二气体可渗透材料可以与第一气体可渗透材料不同。第二多孔导电材料可以与第一多孔导电材料相同。或者，第二多孔导电材料可以与第一多孔导电材料不同。

[0322] 发明人检查了包括两个示例实施例GDE的氯碱电池。GDE基于延展的PTFE(ePTFE)膜。应当注意，以下示例中使用的特定GDE只是出于说明的目的，本文描述的其他类型的示例GDE可被使用。

[0323] 阴极和阳极GDE是如下制造的：使用在2014年7月30日提交的申请人的同时提交的PCT专利申请“Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication(复合三维电极及制造方法)”(它通过援引纳入于此)中描述的真空/溅射涂敷技术来对延展的PTFE(ePTFE)膜(由General Electric公司制造；孔大小0.2微米)真空(溅射)沉积铂薄层。每一电极上的Pt涂层厚度被发现最优地是约100nm。尽管铂确实与氯气起反应，但这一般只在100℃以上才以能注意到的速率发生，在室温下极少发生反应。所得的GDE被组合成电化学电池中的阳极和阴极，它被用阳极电解液室中的20％NaCl溶液(pH 2-4)以及阴极电解液室中的20％NaOH溶液来充电。阳离子交换膜(Membranes International公司提供的CMI7000)被置于电极之间，与电极中的每一者等距。电池在室温下操作。在CMI7000膜没有防止氢氧化物反向迁移到阳极电解液室(如可使用Nafion 324或Nafion 900系列膜实现

的)时,将它用在这一示例中是方便的,因为电池只工作达相对短的时间段,在该短时间段期间,将发生最小氢氧化物跨越。

[0324] 为在小规模"现场"模块化电池中实际上有用,上述镀Pt ePTFE阳极和阴极组合需要达到约10mA/cm^2的电流密度。实验显示对于它们之间1cm的间隙,镀Pt ePTFE电极在25℃下被施加2.4V电压时达到9-10mA/cm^2的稳定电流。在2.4V下操作期间,氯气在阳极处生成和且氢气在阴极处生成,而在NaCl电解质中没有任一气体的明显的气泡形成。氯气由其浅黄绿色以及在冒泡通过水时它将水变成强酸性的事实来表征。氢气是无色的且不影响它冒泡通过的水的pH。气体的相对体积与它们的预期化学计量相匹配。

[0325] 显著地,ePTFE膜的低成本意味着电池可在仅2.4V下以10mA/cm^2的电流密度按实际上且经济上有用的方式来操作。这与制造1kg氯气以及等量苛性碱的能量需求1.81kWh/kg Cl_2相对应。该电化学工艺的总体能效则是:(1.65/1.81)x100=91%。

[0326] 因而,尽管在3.0-3.6V下操作的标准工业氯碱电池只达到66%电能效,但使用上述类型的GDE在2.4V下操作的相当的电池可达到91%能效。

[0327] 电能的成本构成工业氯碱工厂的总现金生产成本和税的平均50%。将每千克氯气和等效量苛性碱的能量需求从2.49kWh减小到1.81kWh,因此造成总体成本的以下量级的降低:[(((2.49-1.81)/2.49)x100)x0.5]=13.7%。

[0328] 因为在操作期间电解质中没有气泡,所以事实上不需要钠离子交换膜(如常规氯碱电池中需要的)就能保持氢气和氯气气泡分开。此外,Pt电极在室温下对与Cl_2起反应是有高度抗性的。因而,移除阳离子交换膜并将电池作为"流通"电池来操作是可能的,其中NaCl电解质缓慢且持续地泵送通过该电池。在阴极处形成的氢氧化钠随后被扫走废弃,并且不被浓缩或收集。

[0329] 在这样的电池中,使用以上镀Pt ePTFE膜电极,氯气和氢气还可在2.4V下在9-10mA/cm^2下来产生。这指示Na^+运送跨过阳离子交换膜不构成先前描述的电池中的最慢的速率确定步骤。此外,电池现在填充有20%NaCl溶液(pH 2-4),阴极和阳极电解质室内没有间隔。在阴极处的半反应因此改变成氢气生成反应的酸版本,即:

在阳极: $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^0_{ox} = -1.36\ V$

[0330] 在阴极: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^0_{red} = 0\ V$

[0331] $E^0_{电池} = -1.36\ V$

[0332] 注意,$E_{电池}$从而从2.19V改变成1.36V,指示仅1.03kWh/kg氯气的更低理论能量需求。这意味着,在仔细且经校准地施加铂催化剂的情况下,将实际所需电能降至更低的量是可能的。

[0333] 应当注意,这一类型的流通电池存在一些缺点。这些缺点包括:(1)对氯气敏感的催化剂不能在阴极处使用(例如,用作阴极的镍由于受氯气侵袭而变绿),以及(2)在阳极处形成的氯气中的一些将溶解并与所形成的NaOH起反应而产生溶解在电解质中的次氯酸钠。次氯酸钠实际上是溶液中的氯,使得等效量的氯将不作为气态产物恢复;即,气态氯的产量不能是100%。

[0334] 在正极侧,穿过电池的电解质可适于用在其中需要抗微生物或抗菌属性的其他应

用中，如水处理应用，或用于中和用户在其他位置处可产生的酸流。

[0335] 以上示例没有考虑就氯气制造而言可达到的进一步的显著节省源。这些包括以下事实，使用这样的ePTFE GDE：

[0336] (1)氯气在压力下可容易地产生，因为GDE不会水淹或泄漏电解质，直至施加3.4巴以上压力差(液体侧高于气体侧)，以及

[0337] (2)所生成的废弃的热量可被更高效地利用，以从而进一步改进总体能效。

[0338] 就以上的(1)：在当今氯碱工艺中使用常规类型的气体扩散电的主要缺点是不能在压力下容易地产生氯气。如本说明书的背景部分中叙述的，这是因为常规气体扩散电极在电解质压力高于GDE的气体侧上的压力达大于0.1-0.2巴时变得水淹并泄漏。在跨GDE的可允许的压力差如此细小的情况下，对电解质加压以使其压力大于GDE的气体侧上的压力总是保持在小于0.1-0.2巴变得是困难且是有风险的。换言之，将系统加压以从而在压力下生成产物氯气是有问题的。使用常规GDE的当前工业氯碱电池不能在GDE水淹从而使得电解质泄漏之前在它们的液体电解质侧被加压到高于它们的气体侧达0.2巴以上。在这样的电池中产生的氯气可改为必须使用单独的压缩机来加压。

[0339] 作为对比，以上ePTFE电极具有3.4巴湿润压力，意味着液体电解质可被加压至高于气体侧达3.3巴，而没有GDE水淹和泄漏。在跨GDE可用的如此大的压力差的情况下，将液体电解质加压同时仍然维持产物气体在施加到液体侧的3.4巴压力内的压力下实际上容易得多且安全得多。即，在压力下生成产物氯气实际上是可能的，而这在使用常规GDE时是较不实际的。

[0340] 因而，改进氯碱工艺的效率的进一步方式是允许向液体电解质施加比GDE中的气体所存在的压力更高的压力。高液体压力(相对于GDE的面向气体一侧上的气体的对应压力)通常具有改进电极反应的能效的效果。在氯碱工艺的情况下也是如此，其中在固定电池电压低于3V下阳极和阴极处的生产率随压力增加而增加(线性或非线性地，取决于所使用的催化剂)。

[0341] 采用这样的GDE的氯碱电池因此可使其液体电解质加压到比GDE的面向气体侧上的气体的压力高最多3.4巴。这样的大压力差可提高该工艺和电池的能效。即，对于氯气和苛性碱的特定的恒定生产速率，可需要较低的所施加的电池电压。此外，氯气随后在压力下产生，而无需压缩机。

[0342] 的确，在基本上任何压力下生产氯气是可能的，只要施加在液体电解质上的压力高于产物气体流的压力不超过3.4巴。

[0343] 参考以上(2)：可改进氯碱工艺的效率的另一方式是通过在电池中施加更高温度。较高温度的一个效果是增加GDE内水蒸气的量并且因此还增加水蒸气在GDE内凝结的可能性(水淹)。具有高湿润压力(例如，3.4巴)的GDE与具有0.1巴湿润压力的常规GDE相比实际上是不可湿润的。出于这一原因，与根据示例实施例的具有较高湿润压力(例如，3.4巴)的GDE相比，在温度升高的情况下，常规GDE将具有更大的水淹风险。

[0344] 因而，与使用常规GDE的情况相比，采用根据示例实施例的GDE的氯碱电池可使其液体电解质加热到更高温度，而没有使GDE水淹的风险。对于许多电化学工艺，更高的温度具有固有地提高电极处的半反应的能效的效果，并从而提高总体工艺的能效。

[0345] 此外，大多数氯碱电池是“自加热”的，因为过量能量(它必须被施加以驱动反应)

作为热来释放。过量的热必须被管理以防止过热。与仅以66％能效操作的电池相比，在以91％能效操作的电池中，过量热更小且更易于管理。这一因素也提供了显著的潜在成本节省。

[0346] 另外，用于通过以上工艺之一制造氯气的小规模反应器可采取2014年7月30日提交的申请人同时提交的PCT专利申请“Modular Electrochemical Cells”中描述的那一类型的柔性、螺旋缠绕的模块的形式，它通过援引纳入于此。这样的螺旋缠绕的反应器可被发现极具能效且是成本高效的。如此，它们可极大地改进现场生产的实用性和合需性。

[0347] 示例3——通过使用气体扩散电极(其中阴极被氧气去极化)改进氯碱工艺的能耗

[0348] 氯碱工艺的效率可被改进的另一方式在图7中示出的电池600中示意性地描绘。在这种情况下，阳极610和阴极620已被GDE替换(与图6中一样)，且在使用中，没有或基本上没有气泡形成在阳极或阴极上。然而，阴极现在通过阴极的面向气体的一侧被供应有氧气，作为去极化气体。在这一示例中，去极化气体不被供应给或通过阳极(即，第二气体扩散电极)。发生在电池600中的反应因而改变成：

[0349] 在阳极： $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^0_{ox} = -1.36\ V$

在阴极： $O_2 + 2\,H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ $E^0_{red} = 0.40\ V$

[0350] ----------

$E^0_{电池} = -0.96\ V$

[0351] 如可看到的，理论电池电压降低一半以上，从2.19V到0.96V。这将生产1kg氯气所需的理论最小电能从1.65kWh/kg Cl_2降至0.73kWh/kg Cl_2。就此，可以潜在地实现非常显著的成本和能量节省。然而，该节省将因相对于常规电极的GDE的增加成本以及对提供氧气作为反应中的给料的需要而抵消。

[0352] Dupont公司在二十世纪九十年代开发了利用氧气去极化阴极的氯碱电池。该电池仅在阴极侧使用常规GDE，其中氯气以阳极处气泡的形式产生。发生在Du Point电池中的半反应是以上示出的那些。

[0353] 发明人在阳极和阴极两者处使用示例实施例的GDE执行了这些反应。GDE基于延展的PTFE(ePTFE)膜。应当注意，以下示例中使用的特定GDE只是出于说明的目的，本文描述的其他类型的示例GDE可被使用。

[0354] 阴极和阳极GDE是如下制造的：延展的PTFE(ePTFE)膜(由General Electric公司制造；孔大小0.2微米)使用真空/溅射涂敷技术真空(溅射)沉积有薄铂(Pt)层。每一电极上的Pt涂层厚度被发现最优地是约100nm。所得的GDE被组合成电化学电池中的阳极和阴极，该电化学电池用20％NaCl溶液(pH 2-4)来充电。NaCl电解质被缓慢泵送通过电池；电池中的阴极和阳极之间没有钠离子交换膜。阴极处的气体室向空气开放，意味着它被提供空气氧气。没有向它提供来自圆筒的纯氧。(应当注意，空气氧气通常将不用在“Du-Pont”型氧气去极化氯碱电池中，因为空气包含CO_2，其通常溶解在苛性碱阴极电解液溶液中，造成碳酸盐沉淀，这将阻塞GDE中的孔。在没有Na交换膜的电池中，使用空气氧气是可能的，因为CO_2在酸化NaCl电解质溶液中将不形成碳酸盐沉淀。因为氧气只构成空气的20％，所以仍然预期采用空气氧气的电池展现出比使用被馈送纯氧的电池低的活性。)

[0355] 在这样的流通电池中，阴极半反应在酸性条件下发生，使得半反应是：

[0356]

在阳极： $2\,Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^0_{ox} = -1.36\ V$

在阴极： $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow H_2O$ $E^0_{red} = 1.23\ V$

$E^0_{电池} = -0.13\ V$

[0357] 注意，$E_{电池}$是0.13V，这是常规氯碱电池的十六分之一，给定最小理论能耗为每千克所生产氯气0.098kWh。这意味着，在仔细选择催化剂的情况下，将实际所需电能降至更低的量是可能的。

[0358] 为在小规模“现场”模块化电池中实际上有用，上述镀Pt ePTFE阳极和阴极组合需要达到约10mA/cm^{2}的电流密度。实验显示对于它们之间1cm的间隙以及阴极GDE对空气开放，镀Pt ePTFE电极在25℃下被施加0.96V电压时达到7mA/cm^{2}的稳定电流。在0.96V下操作期间，氯气在阳极处产生，而没有在NaCl电解质中形成明显气泡。氯气由其浅黄绿色以及在冒泡通过水时它将水变成强酸性的事实来表征。

[0359] 因为在操作期间电解质中没有气泡，所以不需要任何种类的隔片(例如，钠离子交换膜)(如常规氯碱电池中需要的)来收集并保持氯气气泡分开。此外，NaCl电解质的移动也可对消除电池中钠离子交换膜的需求作出贡献。形成的氢氧化钠被扫走废弃，并且不被浓缩或收集。

[0360] 显著地，ePTFE膜的低成本意味着电池可在仅0.96V下以约7mA/cm^{2}的电流密度按接近实际上有用的方式来操作。这对应于制造1kg氯气的能量需求0.73kWh/kg Cl_2，这与DuPont电池的理论最小能量需求相同。这一较低的能量需求至少部分地由于以下事实：苛性碱本质上未被制造，而是作为不想要的副产物在稀释液中形成。

[0361] 此外，标准工业氯碱“膜电池”需要2.49kWh才能制造1kg氯气(以及等效量的苛性碱)。作为对比，具有经氧气去极化的阴极的以上电池只需要0.73kWh就能制造1kg氯气。这总计有以下电能节省：((2.49-0.73)/2.49)x100＝70.7％(忽略也被制造的苛性碱的价值)。

[0362] 如上所述，电能的成本构成工业氯碱工厂的总现金生产成本和税的平均50％。将每千克氯气能量需求从2.49kWh减小到0.74kWh，因此造成总体成本的以下量级的降低：70.3x0.5＝35.2％(忽略也被制造的苛性碱的价值)。

[0363] 这一电池的值得注意的特征在于输入成本很少增加(如果有的话)。因而，例如，该电池使用空气氧气高效地操作，意味着不需要提供纯氧作为给料。就发明人所知，没有报告在阴极处成功使用空气氧气的氧气去极化氯碱电池，因为空气CO_2溶解并形成阴极电解液中的沉淀的问题。此外，所使用的GDE是不贵的，是由水处理工业作为日常用品例行制造的。此外，如上所述，使用ePTFE电极意味着电池将更易于加压，生成加压氯气，而没有泄漏电解质。在这种情况下，进入阴极和液体电解质的空气氧气流也将必须被加压。

[0364] 因为该电池的能效，与常规氯碱电池相比，废热的管理也基本上是较不重要的问题。

[0365] 如上所述，这一类型的流通电池存在一些缺点。这些缺点包括：(1)对氯气敏感的催化剂不能在阴极处使用(例如，用作阴极的镍由于受这样的流通电池中的氯气侵袭而变绿)，以及(2)在阳极处形成的氯气中的一些将溶解并形成电解质中的次氯酸钠。溶液中的

这一氯气将不被恢复为气态产物，使得气态氯气的生产量不能是100％。

[0366] 在正极侧，通过该电池的电解质将适于用在需要抗微生物或抗菌属性的其他应用中，如水处理应用。

[0367] 另外，用于通过以上工艺制造氯气的小规模反应器可采取柔性的螺旋缠绕的模块的形式。这样的螺旋缠绕的反应器可被发现极具能效且是成本高效的。

[0368] 示例4——使用气体扩散电极来改进氢氯酸再循环的能耗以生成氯气而没有苛性碱

[0369] 与生成氯气有关的另一替换方案是从废氢氯酸中生成它。氢氯酸通常是氯化反应中的废弃产物，使得从氢氯酸再生氯气的装置在商业上是有价值的。

[0370] Uhde和De Nora的合资公司(称为UhdeNora)开发了用于再循环氢氯酸的电化学技术。它们的电池包括与标准的生成氯气的阳极相组合的气体扩散阴极。根据报告，UhdeNora电池例行在1.4V和500mA/cm^2下操作，给定它们每生产1kg氯气需要1.06kWh能量。

[0371] 图8示意性地描绘了可如何使用本文描述的GDE来使这一工艺更具能效且成本高效。图8中解说的电池800通过将反应物改为氢氯酸(HCl)来适配图7中的电池设计。电池800包括作为阳极810的GDE和作为阴极820的GDE。这消除了对用于保持产物气体分开的两个电解质室的需求(因为氯气电极(阳极GDE 810)不生成氯气气泡)。在这一示例中，离子交换膜(在图7中的电极之间标记为“C”的钠交换膜)可在图8中被完全消除，如果阴极GDE 820完全由不能渗透以与氯气起反应的材料构成的话。

[0372] 存在操作这样的电池的两个选项。在第一选项，电池在阴极处无气泡地生成氢气(H_2)的情况下操作。在第二选项，阴极GDE将O_2引入，使得它充当氧气去极化的阴极。

[0373] 前一工艺中的半反应是：

[0374]

在阳极： $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^0_{ox} = -1.36\ V$

在阴极： $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ $E^0_{red} = -0\ V$

$E^0_{电池} = -1.36\ V$

[0375] 涉及氧气去极化阴极的后一工艺中的半反应如下：

[0376]

在阳极： $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e^-$ $E^0_{ox} = -1.36\ V$

在阴极： $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^0_{red} = 1.23\ V$

$E^0_{电池} = -0.13\ V$

[0377] 如可看到的，在前一情况下电池电压是1.36V，而在后一情况下仅是0.13V。在这两种情况下，电池电压显著小于常规氯碱工艺。在使用中，在阳极或阴极处没有或基本上没有形成气体气泡。

[0378] 在前一电池中生成1kg氯气所需的理论最小电能是1.03kWh/kg Cl_2。在后一电池中，使用氧气去极化阴极，它是0.098kWh/kg Cl_2。

[0379] 应当注意，在这些情况中的任一者下都没有生成苛性碱，氯气是唯一产物。与常规

氯碱工艺相比，对于想要且只需要氯气且不需要苛性碱的用户而言，这是理想的且更加实际。另外，氢氯酸电解质的非常低的pH抑制了氯气溶解在溶液中并避免在电解质中形成氢氯酸盐，因为氢氯酸盐与酸反应形成氯气。

[0380] 此外，因为电池800的简单性以及电池的低能耗，为只需要相对少量氯气的工业用户按小规模现场工艺来部署这一工艺是可能的。当前通常用圆筒中的氯气来供应给这样的用户，它必须从集中式氯碱设施运送。通过执行氯气的现场生产，消除了对运送高毒性和危险的氯气的需求。更正确地，用氢氯酸的运送来代替氯气的运送，这相对而言运送起来较安全。由此可能实现安全性改进。

[0381] 使用上述工艺也可能存在再循环益处。例如，氯气Cl_2的许多用户只能在其产品中包括Cl_2中的两个Cl原子之一，另一原子被转换成氢氯酸或氯化盐。例如，在使用Cl_2制造PVC期间，两个Cl原子中只有一个在PVC中。另一个去往废弃流，从中它必须被再循环回Cl_2。热化学再循环是非常能量密集的。将氢氯酸转换成氯气的简单的现场方法(如以上方法)因此提供了可能极其有益的替换方案。

[0382] 在这种情况下，不仅Cl_2的运送将被消除，运送其先驱(氢氯酸)的需求将是其他方式所需的一半。这些改进提供了潜在地显著的能量和成本节省。这也可为许多工业用户极大地改进氯气生产、消费、以及再循环的实用性。

[0383] 另外，用于通过这一工艺制造或再循环氯气的小规模反应器可采取柔性的螺旋缠绕的模块的形式。这样的螺旋缠绕的反应器可被发现极具能效且是成本高效的。如此，它们可极大地改进现场生产和再循环的实用性和合乎需要性。

[0384] 发明人使用图8中示出的那一类型的电池，采用示例实施例的GDE，测试了上述两个版本的氢氯酸的电解，其中氢气在阴极处产生。GDE基于延展的PTFE(ePTFE)膜。应当注意，以下示例中使用的特定GDE只是出于说明的目的，本文描述的其他类型的示例GDE可被使用。

[0385] 阴极和阳极GDE是如下制造的：对于以上生成氢气的电池，延展的PTFE(ePTFE)膜(由General Electric公司制造；孔大小0.2微米)使用真空/溅射涂敷技术真空(溅射)沉积有薄铂(Pt)层。每一电极上的Pt涂层厚度被发现最优地是约100nm。对于以上经氧气去极化的电池，ePTFE膜被真空涂敷有钛(100nm厚；对于阳极)或镍(100nm厚；对于阴极)。所得的GDE被组合成电化学电池中的阳极和阴极，该电化学电池用36％HCl溶液来充电。HCl电解质被缓慢泵送通过电池；电池中的阴极和阳极之间没有离子交换膜。

[0386] 为在小规模“现场”模块化电池中实际上有用，上述ePTFE阳极和阴极组合通常需要达到约10mA/cm^2的电流密度。实验显示对于它们之间1cm的间隙，以上HCl电池的镀Pt ePTFE电极在25℃下被施加1.4V电压时达到10mA/cm^2的稳定电流。在操作期间，氯气在阳极处生成且氢气在阳极处生成，而没有在HCl电解质中形成明显气泡。氯气由其浅黄绿色以及在冒泡通过水时它将水变成强酸性的事实来表征。氢气是无色的且不改变它冒泡通过的水的pH。

[0387] 因为在操作期间电解质中没有气泡，所以不需要任何种类的隔片(例如，钠离子交换膜)(如常规氯碱电池中需要的)来收集并保持氯气和氢气气泡分开。此外，因为这两个GDE中的材料不与HCl和Cl_2起反应，所以不存在对电池中的电极之间的离子交换膜的需求。

[0388] 显著地，ePTFE膜的低成本意味着电池可在仅1.4V下以10mA/cm^2的电流密度按接

近实际上有用的方式来操作。这对应于制造1kg氯气的能量需求1.06kWh/kg Cl_2。总体能效因而是:(1.03/1.06)x100=97%。

[0389] 因而,图8中电池的较高能量版本(其中在阴极处产生氢气($E_{电池}$=1.36V)能够以与UhdeNora所开发的等效氧气去极化电池相同的能量需求(1.06kWh/kg Cl_2)来产生氯气。换言之,甚至在没有去极化阴极的效果的情况下,相同的低能量需求被达成。

[0390] 此外,标准工业氯碱"膜电池"需要2.49kWh才能制造1kg氯气以及等效量的苛性碱。作为对比,使用HCl作为电解质并在没有经氧气去极化的阴极的情况下操作的以上电池只需要1.06kWh就能制造1kg氯气。这总计节省电能:((2.49-1.06)/2.49)x100=57%(忽略HCl相对于NaCl的成本,以及在常规氯碱工艺中产生的苛性碱的价值)。

[0391] 如上所述,电能的成本构成工业氯碱工厂的总现金生产成本和税的平均50%。将每千克氯气能量需求从2.49kWh减小到1.06kWh,因此造成总体成本的以下量级的降低:57x0.5=29%(忽略氢氯酸反应物相对于NaCl的成本,以及在常规氯碱工艺中产生的苛性碱的价值)。

[0392] 进一步实验考虑以上电池的较低能量,即经氧气去极化的HCl电池。在它们之间1cm间隙的情况下,以上HCl电池的镀Ti(阳极)和镀Ni(阴极)ePTFE电极,其中阴极对空气氧气开放,在25℃下仅施加0.3V电压时达到稳定电流11mA/cm^2。在操作期间,氯气在阳极处生成。氯气由其浅黄绿色以及在冒泡通过水时它将水变成强酸性的事实来表征。

[0393] 因而,图8中的电池的较低能量版本(其中阴极通过氧气来被去极化)($E_{电池}$=-0.13V)能够以仅0.227kWh/kg Cl_2的能量需求来产生氯气。这远低于当前可获得的任何相当的工艺。然而,应当注意,在某操作时间之后,阴极上的镍显示出稍微的绿色,暗示氯气在HCl电解质中的溶解被抑制,它未被完全消除。然而,压倒性大多数测量的电流与以上示出的阴极反应($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)相关,而不与镍和氯气的反应相关。

[0394] 此外,标准工业氯碱"膜电池"需要2.49kWh才能制造1kg氯气以及等效量的苛性碱。作为对比,使用HCl作为电解质并在使用供应有空气氧气的经氧气去极化的阴极来操作的以上电池只需要约0.227kWh就能制造1kg氯气。这总计节省电能:((2.49-0.227)/2.49)x100=90.9%(忽略HCl相对于NaCl的成本,以及在常规氯碱工艺中产生的苛性碱的价值)。考虑到电的成本构成典型的氯碱工厂的平均现金成本的50%,这样的修改可潜在地造成现金成本降低45.4%(忽略HCl相对于NaCl的成本,以及在常规氯碱工艺中将产生的苛性碱的价值)。

[0395] 以上电池两者的值得注意的特征在于输入资本成本很少增加(如果有的话)。因而,例如,所使用的GDE是不贵的,是由水处理工业作为日常用品例行制造的。此外,如上所述,使用ePTFE电极意味着电池将易于加压,生成加压氯气,而没有泄漏电解质且无需下游压缩机。在这种情况下,液体电解质将必须被加压。

[0396] 因为该电池的能效,与常规氯碱电池相比,废热的管理也基本上是较不重要的问题。

[0397] 示例5——使用气体扩散电极来产生苛性碱而没有氯气

[0398] 图9示意性地描绘了可被应用于氯碱工艺的另一修改。一些工业用户只需要氯碱工艺中产生的苛性碱NaOH而根本不需要氯气。美国专利No.5,246,551描述了用于制造苛性碱而不制造氯气的工艺和电池。图9示意性地描绘了配置成执行这一工艺的电池900,但在

阳极910和阴极920处配备有根据各示例实施例的GDE。

[0399] 必须向电池900馈送浓缩Na_2CO_3和稀释NaOH。稀释NaOH可被再循环或它可以是来自用户自己的生产设施的废弃产物。Na_2CO_3易于获得且不贵。电池生成浓缩NaOH，它随后被工业用户使用。它还生成稀释Na_2CO_3，这是无毒且无害的，并且因此去除起来不贵。唯一的另一产物是CO_2，从阳极910离开。在使用中，在阳极或阴极处没有或基本上没有形成气体气泡。

[0400] 在这一电池中的半反应是：

在阳极：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $E^0_{ox} = \sim 0.7$ V (@ pH 12)

$2H^+ + CO_3^{2-} \rightarrow CO_2 + H_2O$

[0401] 在阴极：$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH$ $E^0_{red} = -0.83$ V

$E^0_{电池} = -0.13$ V

[0402] 如可看到的，存在非常低的电池电压，并且因此存在电能形式的低能量需求。阴极920可通过氧气来去极化以进一步降低电池电压，然而，将阳极910去极化所需的氢气随后将必须在外部提供。相反，允许阴极生成氢气并随后使用此氢气来将阳极去极化是更方便的。

[0403] 电池900以及工艺不仅针对只需要苛性碱的工业消费者来被很好地定制——该工艺将苛性碱生产与氯气生产解耦，还可实现其他节省。例如，因为在阳极处没有氯气(它可能干扰苛性碱)产生，所以图9中的钠交换膜“C”不必被全氟化。这提供了在电池构造中的潜在的非常重大的节省，并且克服了氯碱工艺中的关键限制和花费。

[0404] 示例6——使用气体扩散电极来修改氯碱工艺以产生显著的能量节省

[0405] 表I提供了对上述氯碱工艺的不同变型的功耗的估计。如可看到的，通过利用根据各示例实施例的GDE并定制或修改原始工艺来适合这些GDE达到了显著的潜在能量节省。

[0406]

技术	功耗（kWh/kg Cl_2或苛性碱）[理论最小值]
当前氯碱——工业标准	2.49 kWh/kg Cl_2 [1.65 kWh]
使用 H_2 的氯碱——示例 2	1.81 kWh/kg Cl_2 [1.65 kWh]
使用 ODC 的氯碱——示例 3	0.73 kWh/kg Cl_2 [0.73 kWh]
氯气来自 HCl——示例 4（使用 H_2）	1.06 kWh*/kg Cl_2 [1.03 kWh]
氯气来自 HCl——示例 4（使用 ODC）	0.227 kWh*/kg Cl_2 [0.098 kWh]
苛性碱而没有氯气	1.2 kWh**
每千克组合产物（氯气加氢氧化钠）。*只产生氯气。**估计；只产生苛性碱。ODC = 氧气去极化阴极。	

[0407] 表I

[0408] 示例7——使用气体扩散电极来通过Dow-Huron工艺改进过氧化物的电催化合成

[0409] Dow-Huron工艺在1970-80年代被开发用于在由纸浆和造纸行业使用的碱性溶液中进行过氧化氢的电化学制造。这一行业是过氧化氢的最大用户(作为制造白纸用的漂白剂)。在这一工艺中发生的化学半反应(在1M NaOH电解质中)是:

阴极: $2\ O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \rightarrow 2\ HO_2^- + 2\ OH^-$

阳极: $4\ OH^- \rightarrow O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^-$

[0410] ---

总体: $O_2 + 2\ OH^- \rightarrow 2\ HO_2^-$ $E^0_{电池}$ -0.476 V

[0411] 如可看到的,总体反应消耗OH^-基和氧气O_2来制成过氧化氢离子HO_2^-,这是过氧化氢在基本条件下的自然状态。需要能够促进过氧化氢形成的催化剂。

[0412] 图10示意性地描绘用于执行Dow-Huron工艺的电池1000。在其初始形式,该工艺使用填充床阴极连同苛性碱溶液,氧气气泡滤过该填充床阴极。该反应器在美国4,431,494中描述。它涉及纯氧或"含氧气体"(例如,空气)被泵入其中的"滴流床"安排。纯氧在阳极1010处生成且可被循环回阴极1020。因而,在阳极1010和阴极1030处产生O_2气体气泡1030。所产生的过氧化氢如它被产生的那样被直接用在纸浆和造纸磨机中。

[0413] Dow-Huron工艺在商业上尚未成功,部分地因为用来在阴极引入氧气的滴流床反应器的低效率。这一低效率将该工艺限制于低电流密度。

[0414] 图11示出了Dow-Huron工艺的变型,其中滴流床阴极1020已在电池1100中被GDE阴极1120替换,其中氧气或含氧气体混合物被泵送进入GDE阴极1120。在阳极1010处的去极化半反应的效率被提高且电流密度因而可被增加。在使用中,在阴极(GDE)1120处没有或基本上没有形成O_2气体气泡。

[0415] 图12示意性地描绘了用于Dow-Huron工艺的使用GDE作为阳极1210和阴极1220两者的电池1200。如可看到的,在电极1210、1220任一者处没有形成气泡因此,不存在对图11中消耗能量的隔片或膜"C"的需求,只要1M NaOH电解质被泵送得足够快地通过电极间隙,使得在阴极处形成的任何过氧化氢离子不能到达阳极。此外,因为GDE的低成本,在阳极和阴极处经济地引入它们是可能的,从而改进每一电极处的效率。氧气在作为第二气体扩散电极的阳极处产生并从电池提取。

[0416] 发明人构造并测试了使用示例GDE的这样的电池1200。GDE基板是用于基于膜的蒸馏的水净化工业中的那一类型的PTFE膜(0.2微米孔大小,来自General Electric公司)。对于阳极1210和阴极1220GDE两者,膜:(i)涂敷有薄镍层(通过镍的经仔细校准的真空沉积,每1平方米几何面积铺设3.64g镍),或(ii)200LPI镍网格和粘合剂被层压到膜。

[0417] GDE被置于在图13中示意性地示出的电池中。图13中的电池包括以下部分:中央蓄水池1300(包含1M KOH水溶液),它在左侧具有无水氧气入口室1310(即,气体区)且在右侧具有无水氧气生成室1320(即,气体区)。阴极GDE电极1330在蓄水池1300与氧气入口室1310之间(如上所述)。阳极电极1340在蓄水池1300与氧气生成室1320之间(如上所述)。包含合适的催化剂的导电层1350在可呼吸电极1330和1340的表面上或附近。

[0418] 在电流被直流电源1360施加到电极时,电子沿外电路流动,如1370所示。该电流使

得来自空气的氧气在阴极电极1330的表面上反应;纯氧也在阳极电极1340的表面上生成。在阳极或阴极表面处没有形成气泡,氧气通过GDE电极的憎水孔1380,如在图13的右侧上的该方案的放大嵌入图像所示。液态水不能通过这些孔1380,因为孔1380的憎水表面排斥水。水的表面张力从而防止水滴脱离水体而通过孔。因此,电极1330和1340的膜充当气体可渗透、水不可渗透的阻挡层。在这一电池中,空气被用作阴极的氧气源。空气通常在Dow Huron工艺中不被使用,因为空气中的二氧化碳将溶解在电解质中并形成最终阻塞阴极处的GDE的各孔的不能溶解的碳酸盐。然而,在这种情况下,执行测试达将不阻塞反应的合适的短时段。此外,因为空气仅包含20%氧气,它将提供与使用纯氧的情况下相比更苛刻的条件。

[0419] 在这一电池中,过氧化物在电解质处形成,它可通过使用小泵来被泵送离开电极。泵送是必需的,以防止在阴极处形成的过氧化氢离子在阳极处发生反应。这一工艺和电池阐述了GDE可被制造并用来执行Dow-Huron工艺以用于过氧化氢的电化学制造。

[0420] 所使用工艺的特征在于发明人惊讶地发现不必将空气泵入未密封且开放的阴极氧气入口室(这是常规上用在Dow-Huron工艺中的滴流床反应器针对纯氧的情况)。相反,阴极处的镀镍PTFE膜电极从室内的非流动环境大气中积极提取氧气。即,气体扩散电极从环境大气空气提取氧气。这可通过将塑料管连接到室入口来描绘,塑料管的另一端浸入蓄水池中。在这些情形下,阴极GDE被发现提取并消耗来自室内空气中的氧气,从而使得水柱被吸入管中。如果无限期地听任之,整个管并且最终整个阴极气体室将充满水。这一现象的唯一解释是室中的氧气被自发地从大气空气提取,造成在所附连的管中形成低压(部分真空)。甚至在由此造成的氧气的低部分压力下,氧气仍然通过膜电极从其余空气中快速分离。

[0421] 阴极GDE选择性地将氧气从空气中拉出的这一活动是显著的且重要的;它与滴流床反应器的相对低得多的活动以及常规GDE的更加低得多的活动形成对比。它阐述了根据各示例实施例的GDE具有促进电极的气体去极化的不同寻常的高倾向,甚至在这一气体是高度稀释且不纯的形式(例如,空气中的氧气)时。

[0422] 上述电池和技术可潜在地产生用于纸浆和造纸的过氧化物/氢氧化物溶液,估计每年一百万吨,以比当前可能的显著更低的功耗和更低的成本。

[0423] 示例8——使用气体扩散电极来将大气氧气电催化地转换成纯氧

[0424] 在科学文献中已经描述了Dow-Huron工艺的适配。发表在应用电化学杂志(Journal of Applied Electrochemistry)(1997)第27卷第83页的论文教导了:如果包含过氧化氢的电解质没有被泵送走且过氧化氢接触电池的阳极,则在阳极处的反应变成以下给出的反应:

阴极: O_2 (空气) + H_2O + 2 e^- → HO_2^- + OH^-

阳极: HO_2^- + OH^- → O_2 (纯) + H_2O + 2 e^-

[0425] ---

总体: O_2 (空气) → O_2 (纯)

[0426] 即,在阴极生成的过量过氧化氢离子可迁移到阳极,在此它被优先地氧化。在这样的情况下,电池将阴极处的大气氧气(仅20%纯度)有效地转换成阳极处的纯氧(100%纯

度)。这通过电化学来完成。

[0427] 当前,大多数纯氧是低温地制造的,这是昂贵且大规模的工艺。以上电化学工艺可潜在地在小得多的规模上执行。

[0428] 此外,在以上公开中,常规GDE被用在阴极处,其中大气空气必须以140毫升/分钟的速率被泵送通过15mm直径空气阴极,才能使该工艺能工作。作为对比,在使用图13中所示的装置使用上述GDE来执行同一工艺时,根本不需要通过阴极来泵入空气。阴极GDE从氧气室内的环境空气中提取氧气,而无需大气空气的过压。这再次阐述了示例实施例GDE可如何意料之外地活动。

[0429] 图14示出了这样的氧气纯化工艺在若干天期间的电流图,其中以规律性的时间区间来打开和关闭所施加的电压。该工艺只利用环境空气,没有空气被泵入氧气入口室。如可看到的,尽管如此,总体反应是显著地稳定的。

[0430] 示例9——使用气体扩散电极来制造高效且实际的燃料电池——示例氢氧燃料电池

[0431] 图13中的示例电池也可被适配成作为燃料电池来操作,使用根据各示例实施例的GDE作为电极,其中氧气被引入通过气体扩散电极且氢气被引入通过第二气体扩散电极。在这样的应用中,不必使用纯氧或压缩空气(情况通常如此)。相反,正常气压下的大气氧气可被用在左侧的氧气室1310中。氢气必须同时引入右侧气室1320,其中结果是根据以下半反应生成了电流:

[0432] 对于生成水的催化剂(碱性条件):

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$$

$$H_2 + 2\,OH^- \rightarrow 2\,H_2O + 2\,e^-$$

[0433] ---

总体: $O_2 + 2\,H_2 \rightarrow 2\,H_2O$ $E^0_{电池}$ 1.23 V

[0434] 或:

[0435] 对于生成水的催化剂(酸性条件):

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \rightarrow 2\,H_2O$$

[0436] $$2\,H_2 \rightarrow 4\,H^+ + 4\,e^-$$

总体: $O_2 + 2\,H_2 \rightarrow 2\,H_2O$ $E^0_{电池}$ 1.23 V

[0437] ---

[0438] 注意,这样的燃料电池实际上是“双重气体去极化”的电化学电池。原则上,类似于质子交换膜(PEM)燃料电池,除了质子交换膜(它通常位于电极之间)之外,它被小型蓄水池1300替换。在以上反应中形成的水直接移入蓄水池1300,从而避免水淹气体扩散层的任何可能性并从而维持3D电极中的非常清晰且界定清楚的固液气边界。质子能够穿过电极之间的水容易地在电极之间迁移。这一安排还消除了对馈送气体加湿的需求(这在PEM燃料电池

中是显著的额外成本)。在PEM燃料电池中需要对馈送气体加湿以维持PEM的水分含量,这确保电极之间良好的质子导电性。在使用各示例实施例GDE的燃料电池中,不需要质子交换膜,从而完全消除极其昂贵的组件。

[0439] 发明人已使用示例实施例的GDE测试了燃料电池的制造。GDE基于延展的PTFE(ePTFE)膜。应当注意,以下示例中使用的特定GDE只是出于说明的目的,本文描述的其他类型的示例GDE可被使用。

[0440] 阴极和阳极GDE是如下制造的:延展的PTFE(ePTFE)膜(由General Electric公司制造;孔大小0.2微米)真空(溅射)沉积了薄铂(Pt)层。每一电极上的Pt涂层厚度被发现最优地是约100nm。所得的GDE被组合成电化学电池中的阳极和阴极,该电化学电池用6M KOH溶液来充电。纯氢气被允许流过阳极气室,且氧气或空气在1巴下流过阴极气室。电池中的阴极和阳极之间没有离子交换膜。

[0441] 为在小规模"现场"模块化电池中实际上有用,上述镀Pt ePTFE阳极和阴极组合需要达到约10mA/cm^2的电流密度。实验显示对于它们之间1cm的间隙,镀Pt ePTFE电极达到10mA/cm^2的稳定电流,同时在25℃下生成0.4V的电压。图15描绘所获得的极化曲线。如可看到的,它是经典燃料电池行为的特性。

[0442] 考虑当前商用PEM燃料电池在70-80℃下在施加约6巴压力时达到约0.5-0.6V,图15中在25℃下的数据是显著的。相对而言,它示出了非常低资本成本下的高电效率。此外,图15中的燃料电池不需要加湿气体,也不需要昂贵的PEM膜,也不需要压缩含氧气体,就能工作。此外,它不易于水淹且由可从水处理工业不贵地获得的ePTFE膜制成。

[0443] 示例10:使用气体扩散电极来制造促进在室温下操作的直接甲烷燃料电池的电化学电池

[0444] 在真正显著的发现中,发明人发现,在用作电池中的阳极和阴极时,本公开各实施例的GDE还可提供室温直接甲烷燃料电池,其中氧气被引入通过气体扩散电极且甲烷气体被引入通过第二气体扩散电极。

[0445] 图16描绘了这样的实施例的简单电池构造。图16中的电池包括以下部分:中央蓄水池1530(包含1-4M H_2SO_4水溶液),它在右手侧具有通过其引入氧气的气体扩散电极(阴极)1520且在左手侧具有通过其引入甲烷的气体扩散电极(阳极)1510。

[0446] 在这样的应用中,电流应当根据以下半反应被生成:

[0447]

在阳极:	$CH_4 + 2\ H_2O \rightarrow CO_2 + 8\ H^+ + 8\ e^-$	$E^0_{ox} = -0.31\ V^*$
在阴极:	$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightarrow 2\ H_2O$	$E^0_{red} = 1.23\ V$
	---	---
	$CH_4 + 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + 2\ H_2O$	$E^0_{电池} = 0.92\ V$

[0448] *未确认,但据信E^0_{red}约为-0.31V。

[0449] 注意,$E^0_{电池}$是正的,意味着该系统应当生成电压和电流。然而,迄今为止,没有证明存在在室温下操作的直接甲烷燃料电池。这是因为尚未标识用于甲烷氧化的合适的电池安排和催化剂。还要注意,以上电池实际上是甲烷氧化电池,其中阴极已通过馈送入氧气而被去极化。

[0450] 然而，发明人发现，在室温下操作的这一类型的直接甲烷燃料电池可以使用示例实施例的GDE来制造。GDE基于延展的PTFE(ePTFE)膜。应当注意，以下示例中使用的特定GDE只是出于说明的目的，本文描述的其他类型的示例GDE可被使用。

[0451] 阴极和阳极GDE是如下制造的：延展的PTFE(ePTFE)膜(由General Electric公司制造；孔大小0.2微米)真空(溅射)沉积了薄铂(Pt)层。每一电极上的Pt涂层厚度被发现最优地是约100nm。所得的GDE被组合成图16中所示类型的电化学电池中的阳极和阴极，它用1-4M H_2SO_4溶液来充电。纯甲烷气体被允许流过阳极GDE，且氧气或空气在大气压力下流过阴极GDE。电池中的阴极和阳极之间没有离子交换膜。

[0452] 图17描绘了在各镀Pt ePTFE电极之间存在1cm间隙时获得的极化曲线，且电池被允许在记录极化曲线之前在气体通过它们相应的气室的情况下支持>20分钟。如可看到的，该数据描绘了经典燃料电池行为。还如可看到的，在使用4M H_2SO_4时，电池达到潜在地有用的约0.15V下的10mA/cm^2。

[0453] 就发明人所知，这是在室温下以可能有用的电流来操作的直接甲烷燃料电池的第一示例。示例实施例GDE明显地使这一结果成为可能。

[0454] 应当注意，电池的确显示出类似行为，因为低于约0.4V下的电流只在电池在记录曲线之前被允许在气体通过它们相应的气体的情况下支持某一时间时获得。第二扫描紧继第一扫描之后，示出了在高于0.4V电压下的相同电流，但在低于0.4V下则有更小而非更大的电流。

[0455] 为尝试解释这一行为，对电池执行了进一步研究。这些研究指出在约0.4V下，电池的电化学行为可能存在变化。这可能由以下各项引起：(1)在甲烷电极的面上形成甲烷聚合物(类似于甲烷燃料电池，其中已知甲烷聚合物形成在甲烷电极的面上；这一聚合物必须通过对电池进行反向偏置来被周期性地逐出)，(2)动力学效果，其中甲烷在低于0.4V下显示出对铂催化剂的低亲密度，使得一旦所有Pt结合的甲烷被消耗，就需要在低于电压0.4V下花费某一时间来结合更多甲烷并在铂上反应；或者另选地，(3)附加反应在低于约0.4V下立即发生。

[0456] 示例11——在电池中使用气体扩散电极来从二氧化碳制造燃料

[0457] 从CO_2制造甲酸盐或其他有机物的当前技术涉及在阴极电解质溶液中冒出二氧化碳气泡或使用微碱性溶液来向阴极提供重碳酸盐的电池。根据各示例实施例的气体扩散电极可被有益地用来向阴极直接提供二氧化碳。例如，具有作为金属元件的引脚的GDE能够在硫酸钠pH2溶液中以1kA/m^2和100％的效率来产生甲酸盐。

[0458] 示例12——在电池中使用气体扩散电极来用于通过移除SO_2和NO_x进行污染补救

[0459] 在大多数用煤热电站中，排出的气体被净化并随后直接或间接地使用银、溴等被氧化。通过使用根据各示例实施例的低成本GDE，这些污染物可潜在地被用来驱动燃料电池，由此生成进一步电流，同时对污染进行补救。

[0460] 图18示意性地描绘用于这样的示例燃料电池2500的电池安排。如可看到的，阳极2510和阴极2520两者都是根据各示例实施例的GDE。液体电解质2530是或包括硫酸H_2SO_4。包含SO_2或NO_x的气体流被引入阳极，同时氧气(纯氧或来自空气)被引入阴极。即，燃料电池2500具有是或包括硫酸的液体电解质，且氧气被引入通过充当阴极2520的气体扩散电极，并且SO_2或NO_x气体被引入通过充当阳极2510的第二气体扩散电极。反应是：

[0461]

在阳极： $2SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 8H^+ + 4e^-$ $E^0_{ox} = -0.2\ V$

在阴极： $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ $E^0_{red} = 1.2\ V$

总体： $2SO_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2SO_4^{2-} + 4H^+$ $E^0_{电池} = 1\ V$

[0462] 如可看到的，平衡电池电压是正的，1V。这意味着该电池产生能量并且可作为燃料电池来运行。尽管SO_2电氧化的运动情况已知很迟钝，但GDE的低成本意味着在低电流密度下操作具有大表面积的设备并非不经济。这样的螺旋缠绕的反应器已被发现极具能效且是成本高效的，甚至在它们在低至10mA/cm^2的电流密度下操作时亦如此。如此，它们可极大地改进现场生产和再循环的实用性和合乎需要性。

[0463] 示例13——在电池中使用气体扩散电极用于其他电化学工艺

[0464] 臭氧生产：一般需要高电池电压来制造臭氧。关键反应物是氧气，其含量在溶解在溶液中时较低，从而限制该工艺的效率并且需要水电解液的分解。直接馈送到根据各示例实施例的阳极GDE的氧气允许比迄今可能的更高的电流密度以及电效率。

[0465] 钠/锂生产。钠和锂是从熔融氯化物中生产的。有效地去除在阳极处产生的氯气的GDE阳极在允许电池间隙减小方面是有益的。

[0466] 纸浆和造纸工业：黑液电解和妥而油回收。所谓“黑液“的pH被使用氢气去极化阳极来降低，同时在阴极回收苛性碱。在阴极处产生的氢气被循环回阳极。当前，有机物污染了所使用的昂贵的DSA-O_2阳极(DSA＝尺寸稳定阳极)。然而，根据各示例实施例的GDE可减轻这一问题。它们还比当前DSA-O_2阳极便宜很多。发生在“妥而油回收“中的类似的pH改变和污染可通过使用根据各示例实施例的GDE而减轻。“氯化物移除”可如以上示例中描述的那样对从氢氯酸的氯化物电解执行。

[0467] 可从根据各示例实施例的GDE的使用中获益的其他工业电化学工艺包括生产以下各项：

[0468] (1)高锰酸钾

[0469] (2)氯酸盐

[0470] (3)高氯酸盐

[0471] (4)氟酸盐

[0472] (5)二氧化锰(在阴极处产生氢气)

[0473] 示例14——在电池中使用气体扩散电极用于其他工业工艺

[0474] 在若干其他工业工艺中，涉及气体去极化反电极的电化学反应器可被有益地使用。本说明书不尝试描述可从示例实施例GDE的使用中获益的所有可能的电化学工艺。将理解，本文提供的办法可适用于各种各样的工业电化学工艺。

[0475] 示例15：使用柔性3D电极来形成螺旋缠绕的电池或设备

[0476] 如先前讨论的，示例3D电极和GDE可以是柔性的。3D电极或GDE可被形成为阳极和阴极以用于各种电池、设备或反应器中。3D电极或GDE可被堆叠或分层，例如作为交流阳极/阴极且具有任何所需的中间间隔层、绝缘层、气体通道层、馈送通道，等等。3D电极或GDE的所选择的边缘可被密封，而其他所选择的边缘被按需留下未密封以供气体或液体出入。

[0477] 图19示意性地示出示例部分生成的螺旋缠绕的电池、设备或反应器400。一个或多

个柔性3D电极或GDE 410，例如形成为阳极-阴极对或序列的柔性3D电极或GDE的分层堆叠，可绕中心管、管道或部分420卷起或螺旋缠绕。一些应用可要求单个柔性3D电极或GDE卷起或缠绕。

[0478] 图20示意性地示出柔性3D电极或GDE例如在被堆叠成阳极-阴极对或序列之后可如何被形成示例螺旋缠绕的电池、设备或反应器450的示例。为最小化电池的总体占用面积，平坦薄片柔性3D电极的多层安排可被卷成螺旋缠绕的电池450。螺旋缠绕的电池450随后可被装入筒中，它仍然允许电解质通过电池450。充当阳极和阴极的3D电极或GDE可按电极的未密封边缘正确地运送液体/气体的方式被附连到中心管420。例如，电解质可在输入边缘490处被引入卷起的3D电极或GDE，且电解质可在出口边缘480处退出卷起的3D电极或GDE。同样，例如，一种或多种气体可在气体输入460处被引入卷起的3D电极或GDE，且一种或多种气体可在气体出口470处退出卷起的3D电极或GDE。液体和气体管道可取决于特定结构或应用而变化。

[0479] 贯穿本说明书和所附权利要求书，除非上下文需要，否则词语“包括”以及变型(如“包含”或“含有”)将被理解为暗示包括所声称的整数或步骤、或者整数或步骤群，但不排除任何其他整数或步骤或者整数或步骤群。

[0480] 可任选的实施例还可被称为广泛包括本文引用或指示的各部分、元素、以及特征(独立地或全体地，以这些部分、元素或特征的两者或更多者的任何或全部组合)，并且其中本文中提到了在本发明所涉及的领域中具有已知等效物的特定整数，这样的已知等效物被认为包括在本文内(如同被单独地阐明一样)。

[0481] 虽然已详细描述了优选实施例，但应当理解，在不背离本发明的范围的情况下，许多修改、改变、替换、或更改对本领域技术人员而言将是明显的。

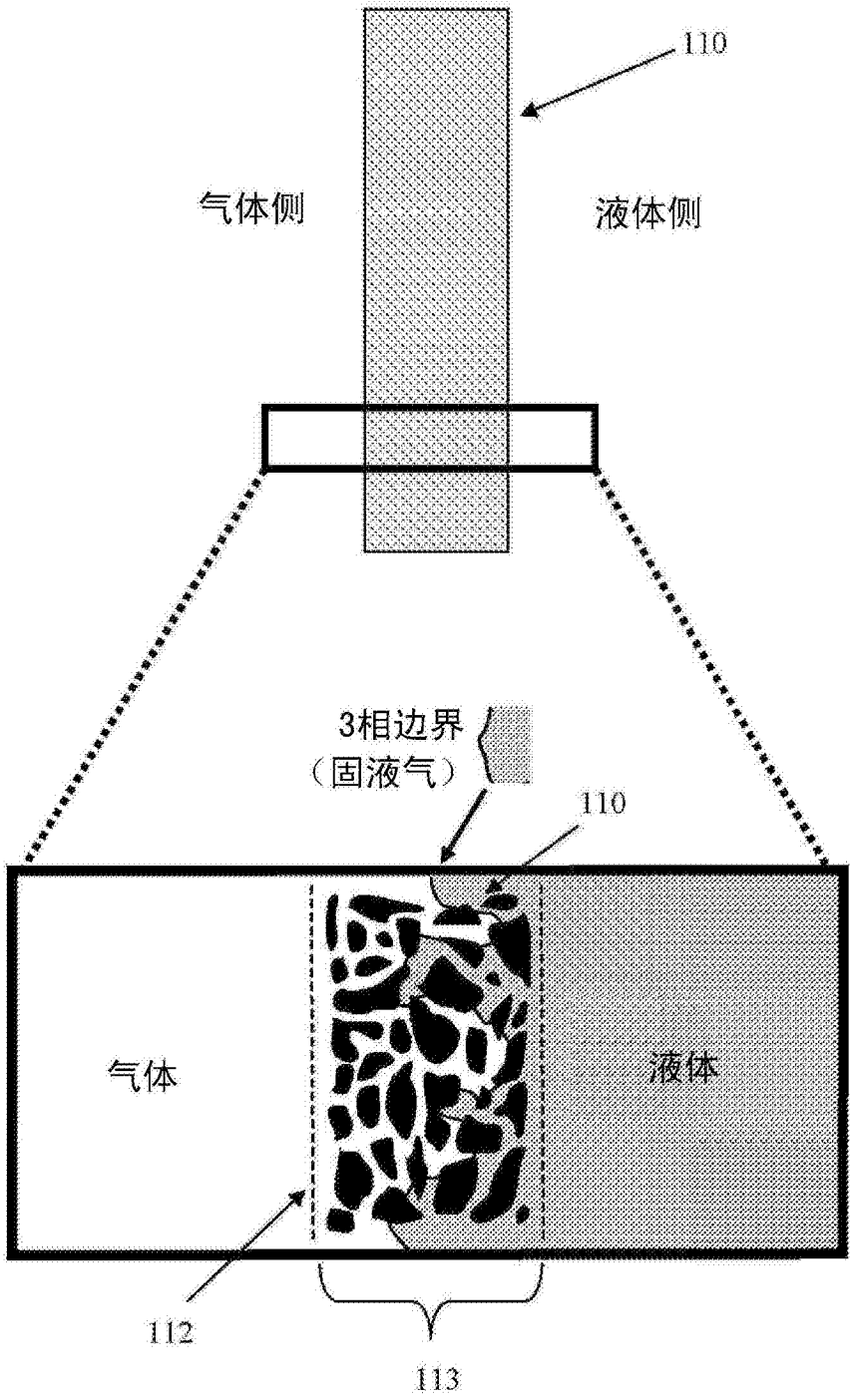


图1

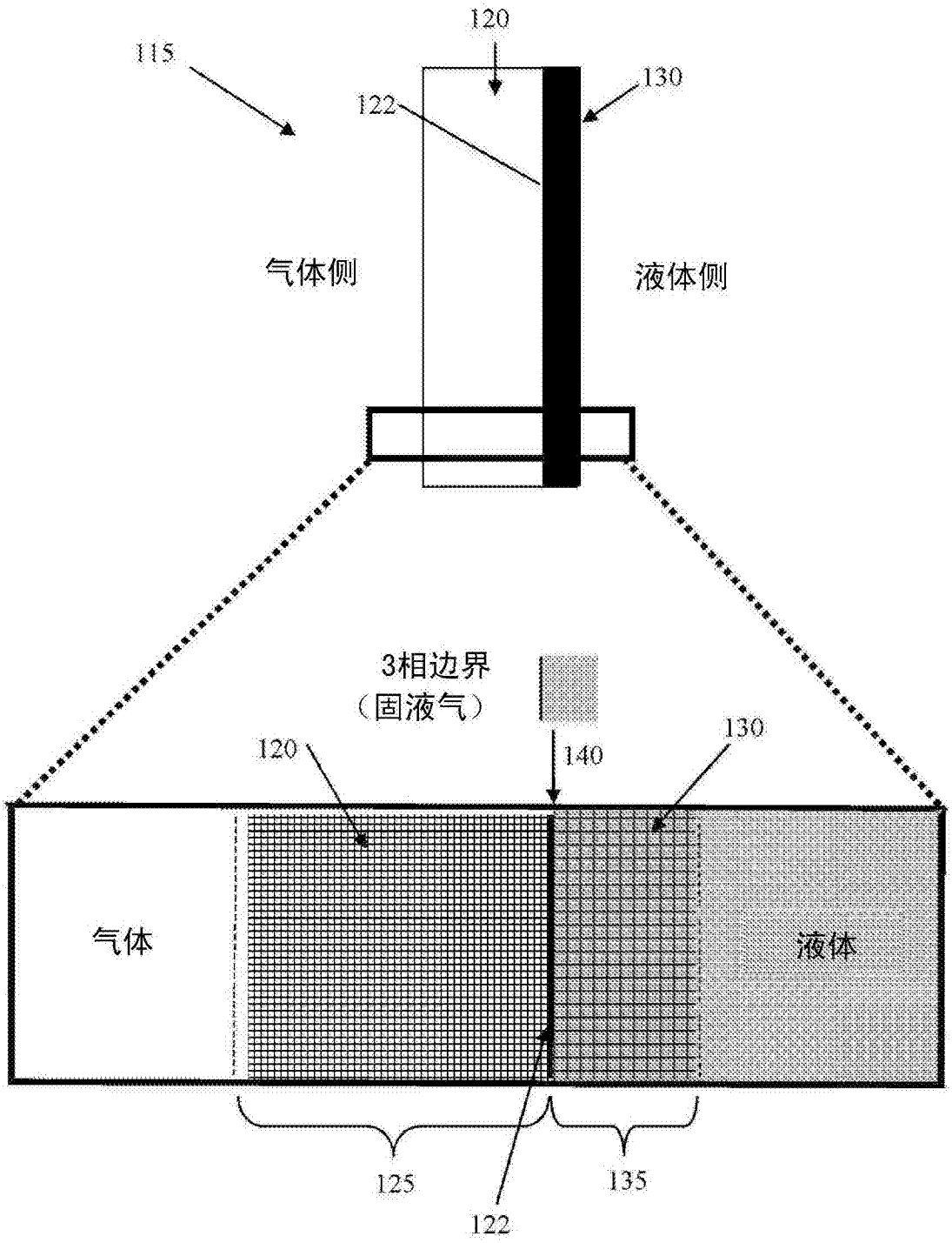


图2

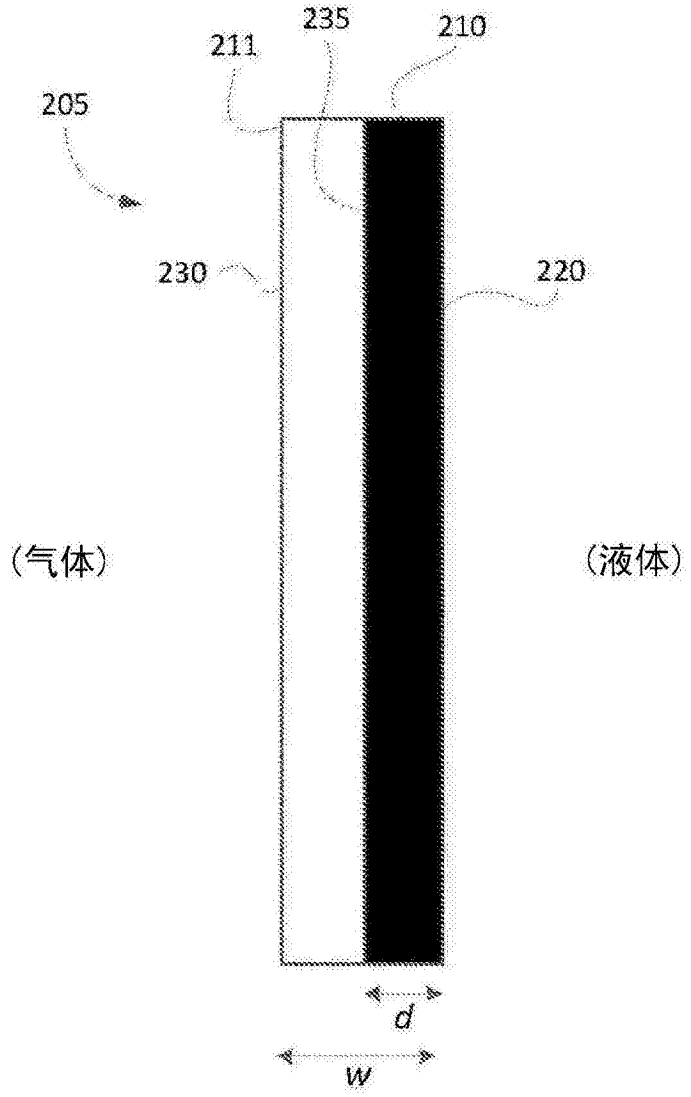


图3

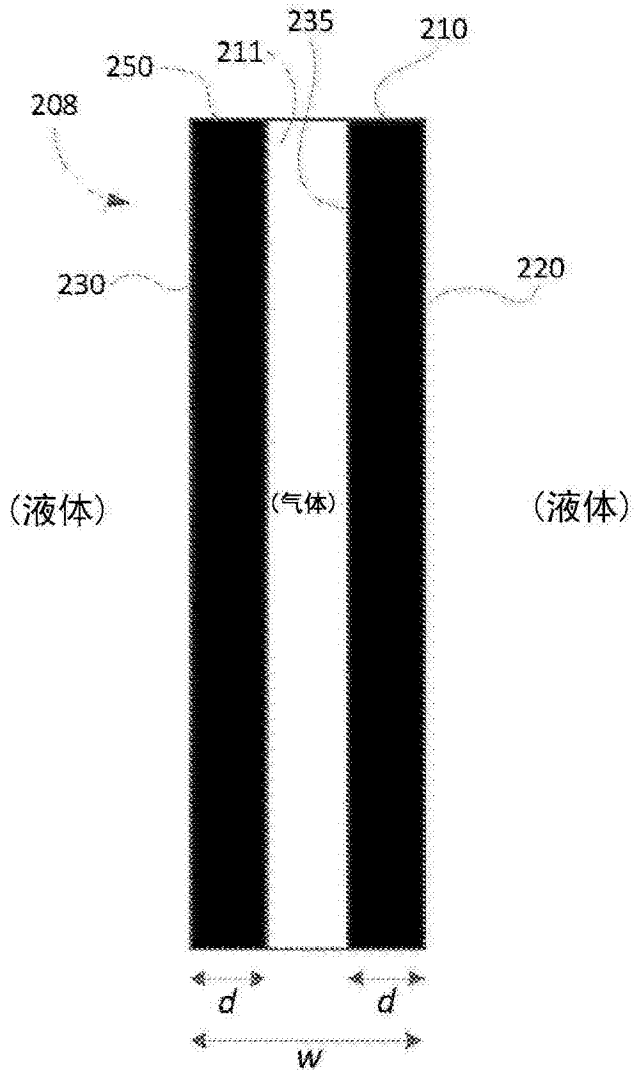


图4

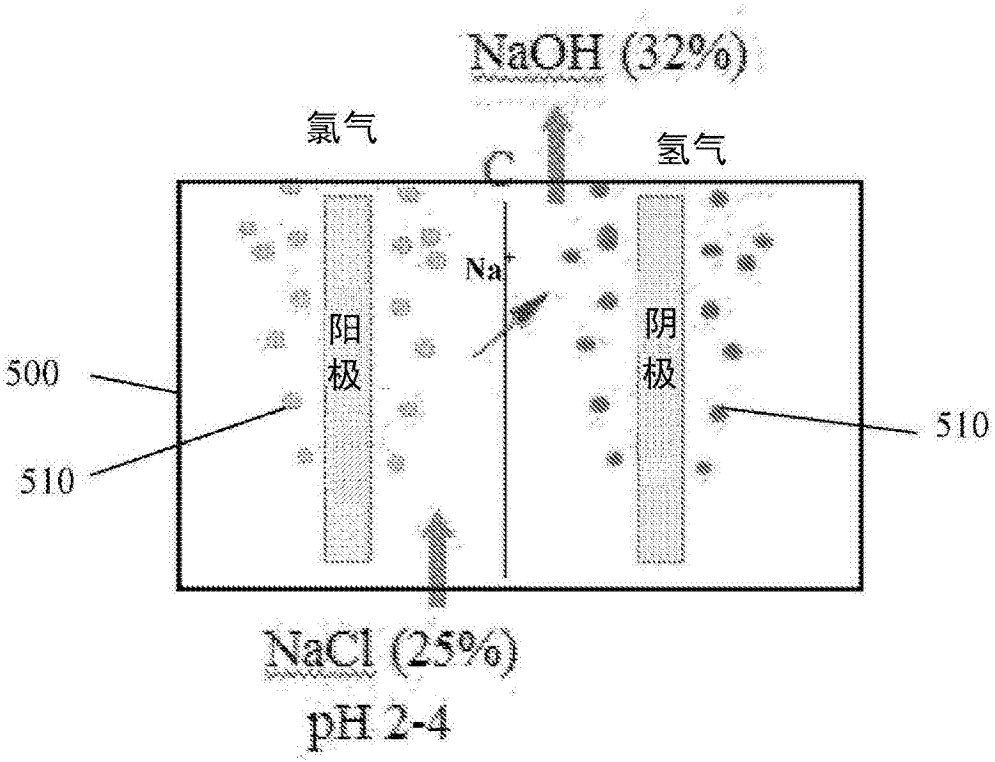

NaOH (32%)
氯气
氢气
C
Na+
阳极
阴极
500
510
510
NaCl (25%)
pH 2-4

图5

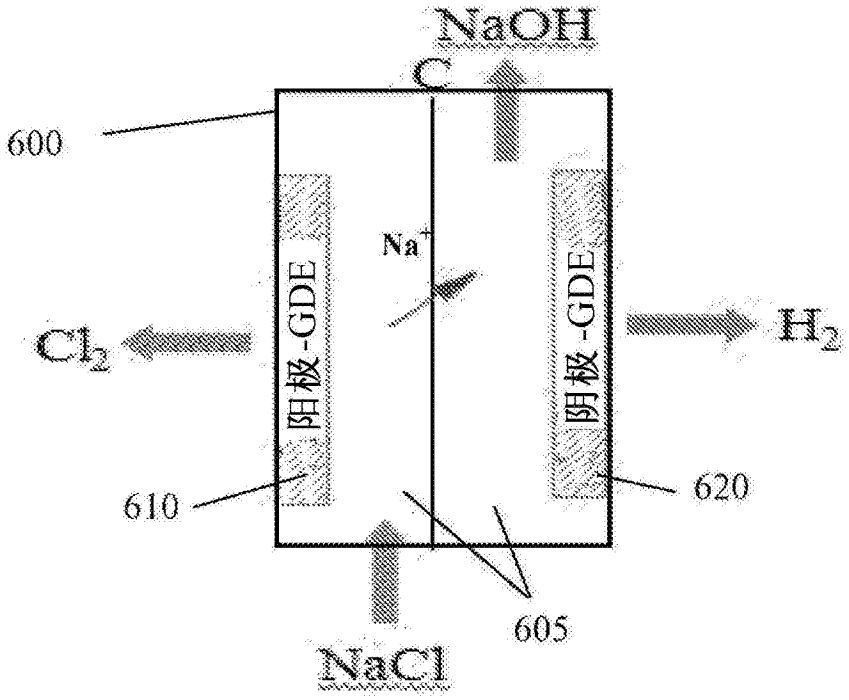

NaOH
C
600
Na+
Cl2
H2
阳极-GDE
阴极-GDE
610
620
605
NaCl

图6

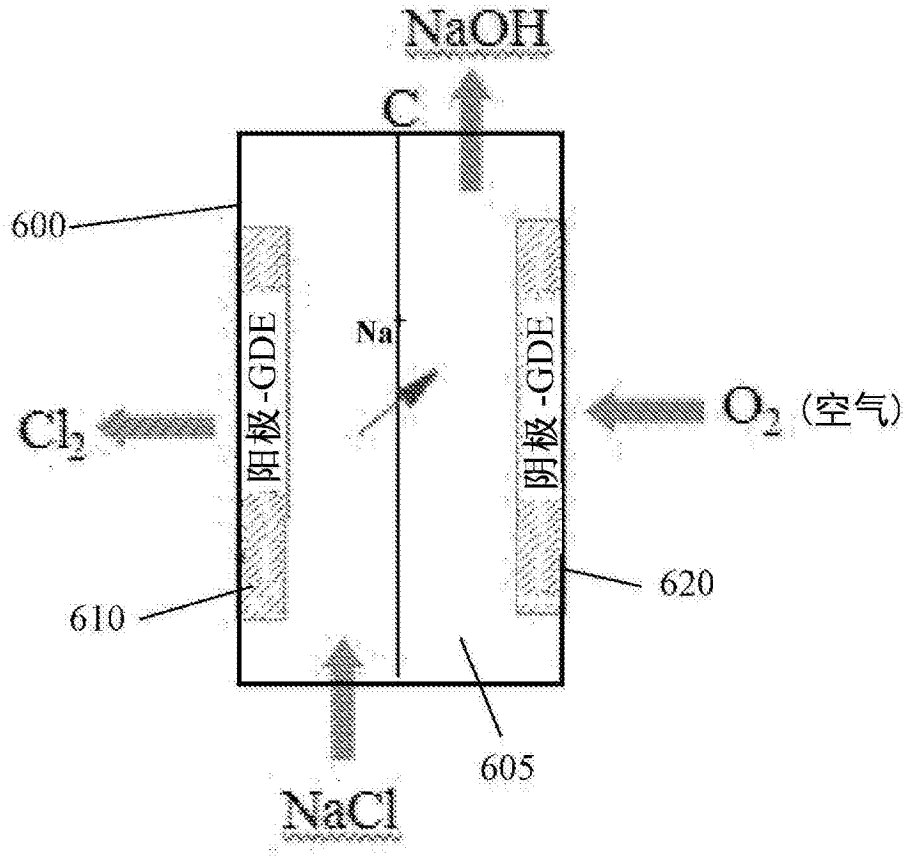


图7

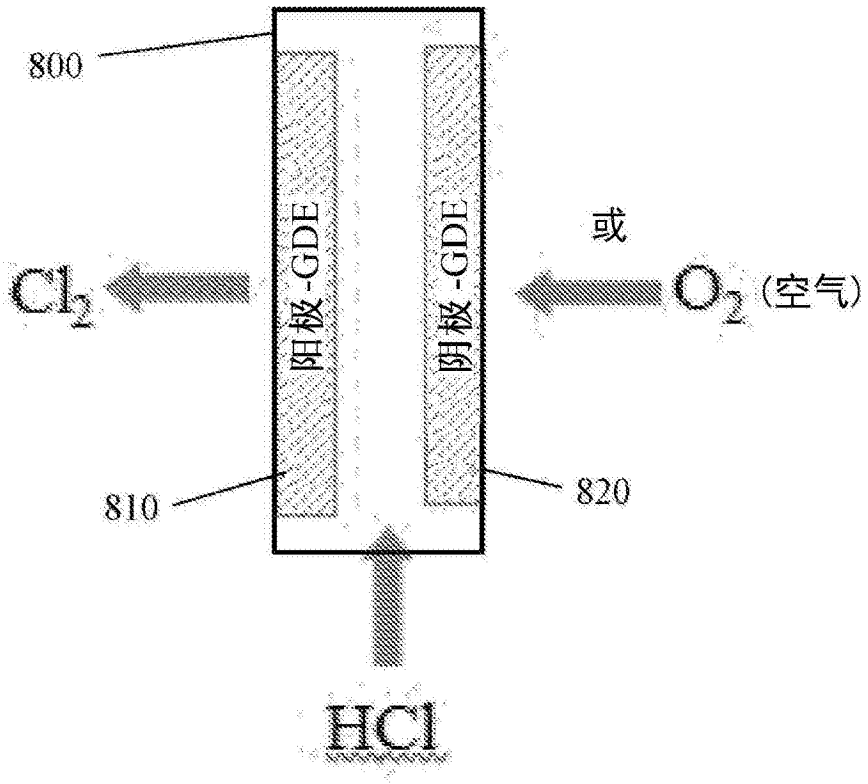


图8

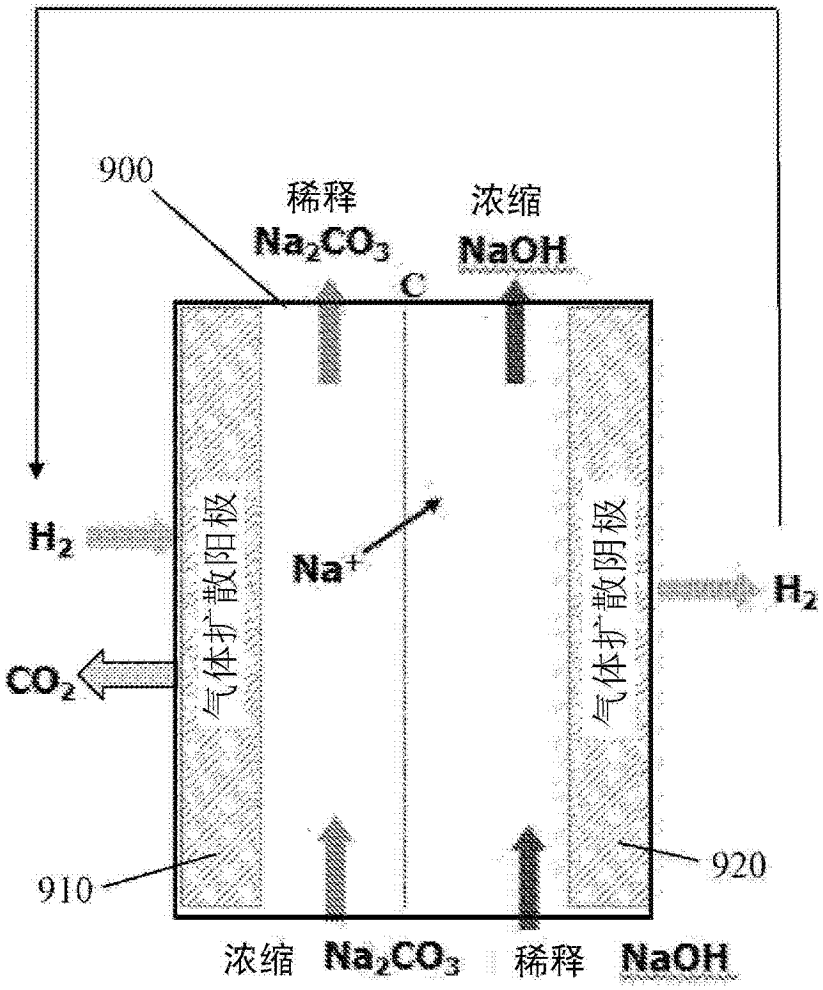

900
稀释
Na_2CO_3
浓缩
NaOH
C
H_2
Na^+
H_2
CO_2
气体扩散阳极
气体扩散阴极
910
920
浓缩
Na_2CO_3
稀释
NaOH

图9

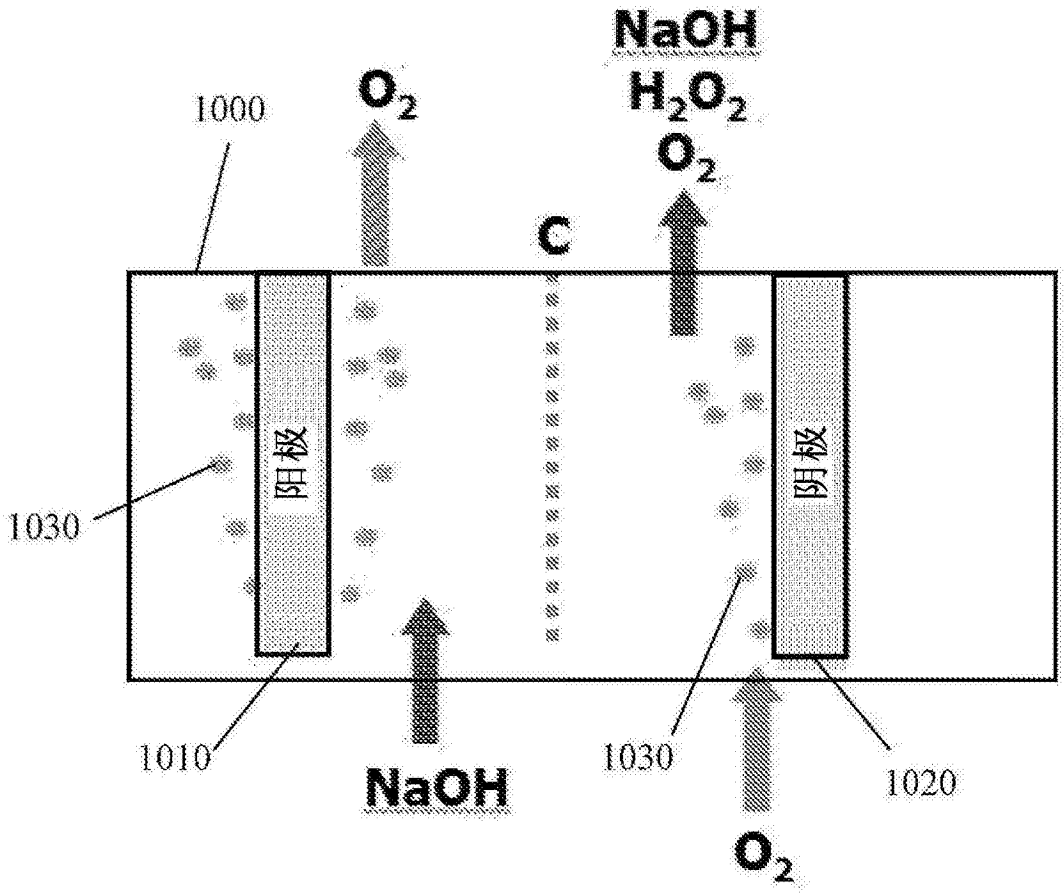


图10

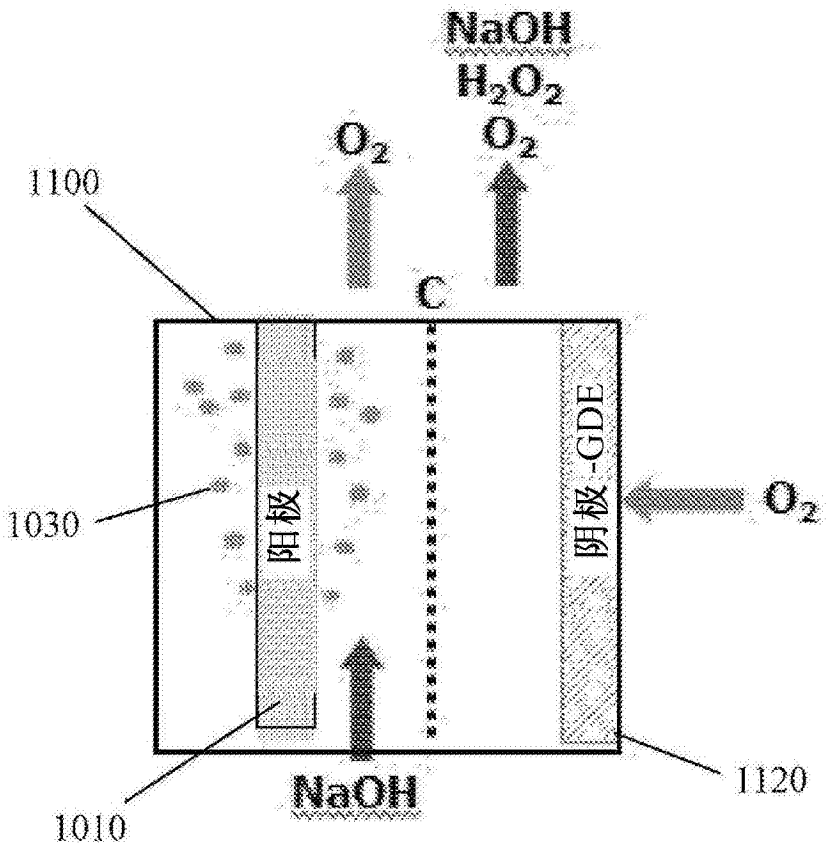


图11

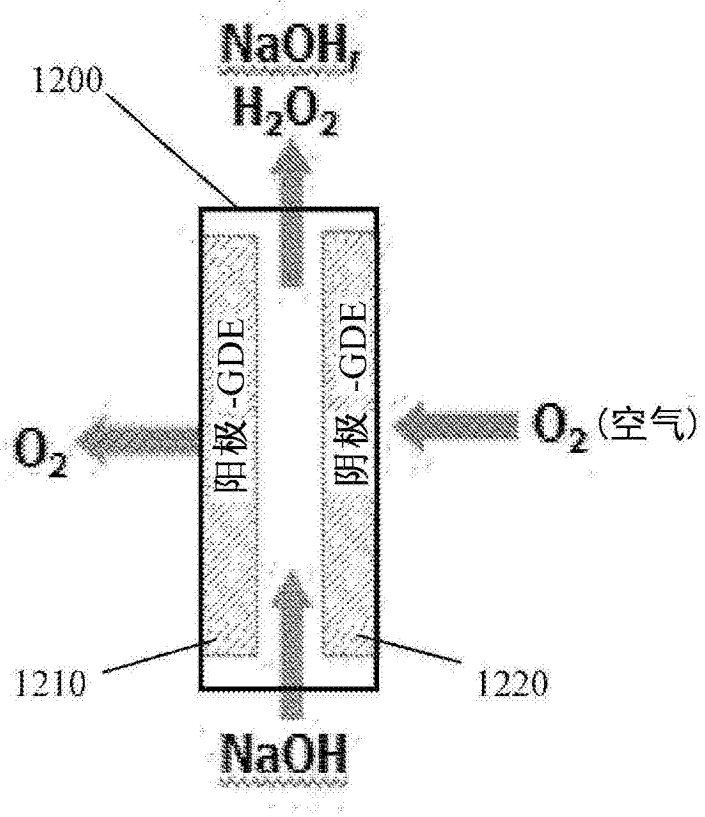


图12

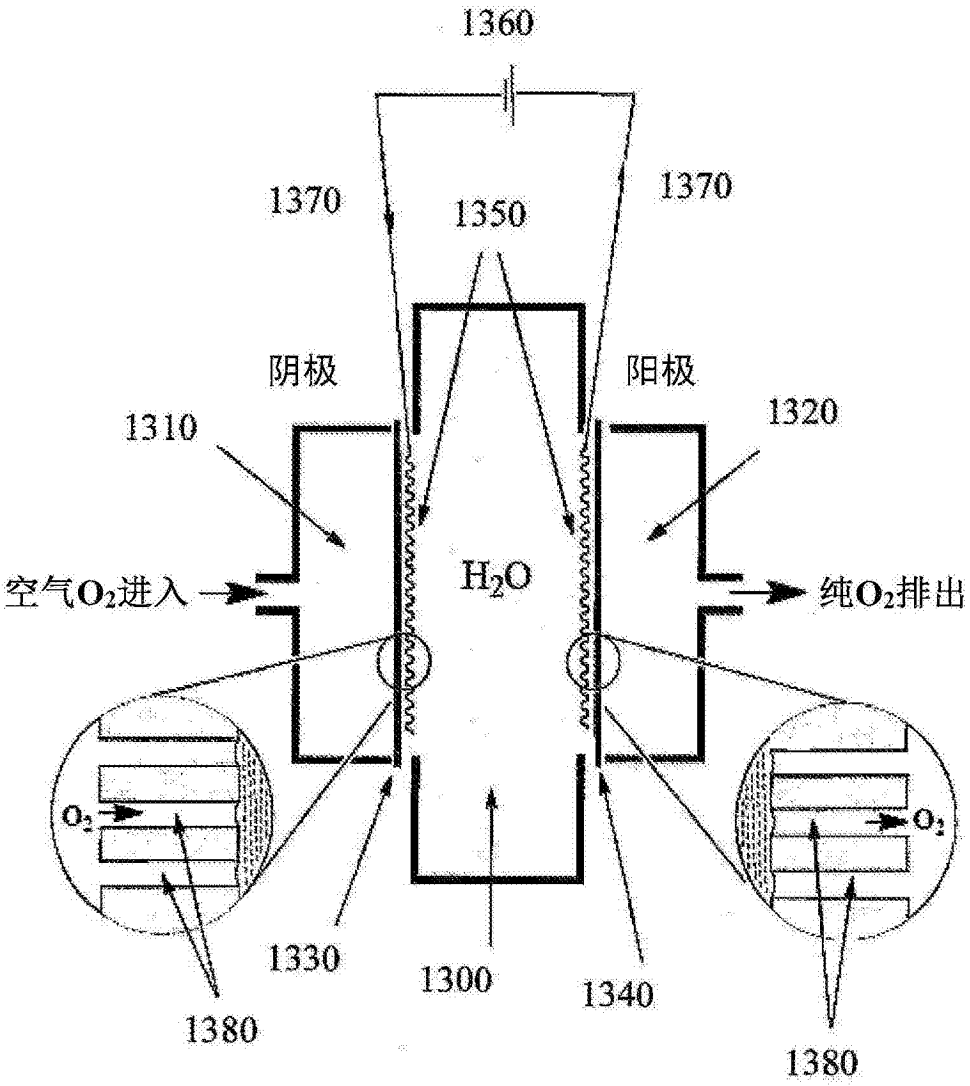

1360
1370
1350
1370
阴极
阳极
1310
1320
空气O_2进入
H_2O
纯O_2排出
O_2
O_2
1330
1300
1340
1380
1380

图13

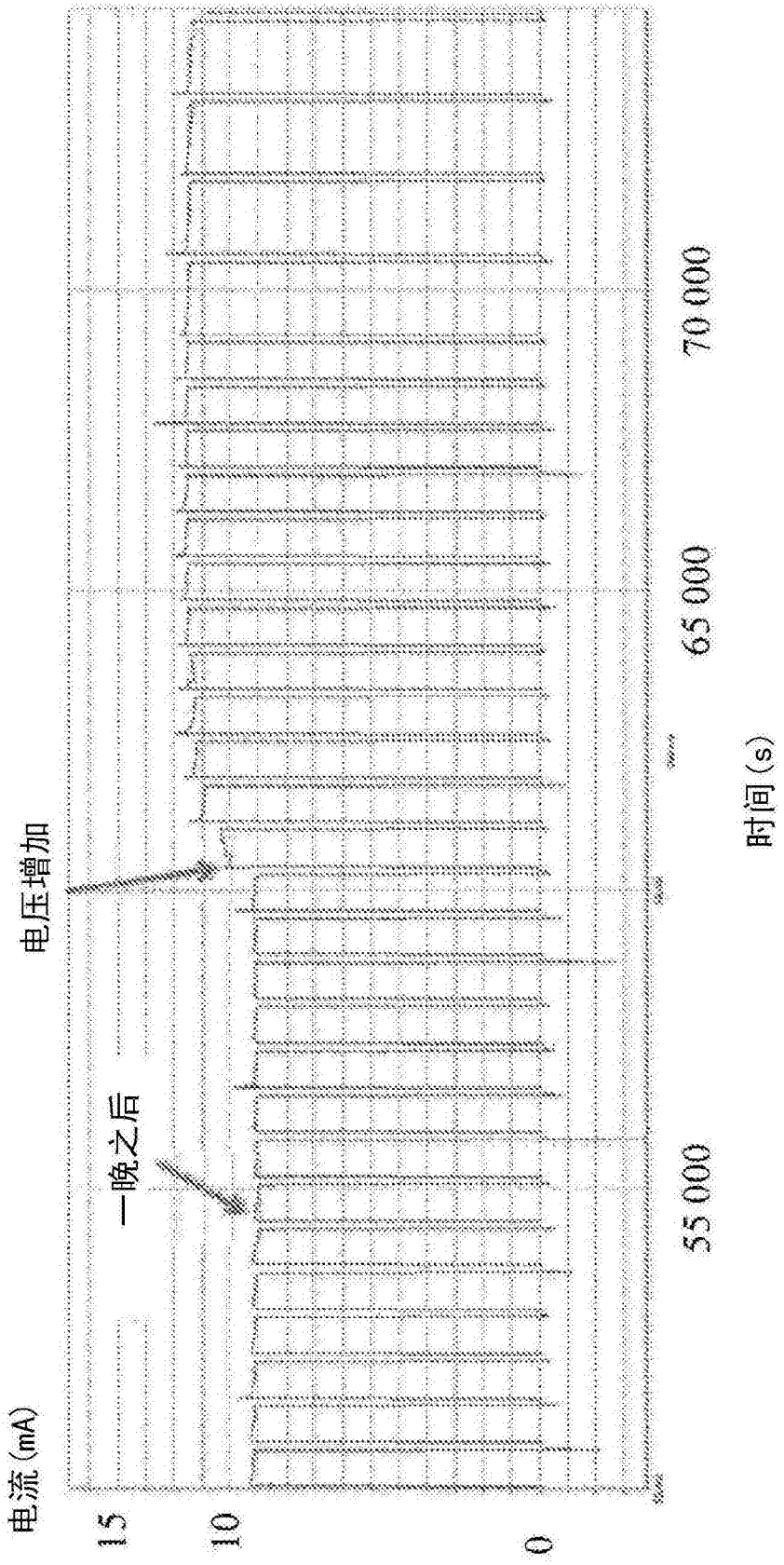


图14

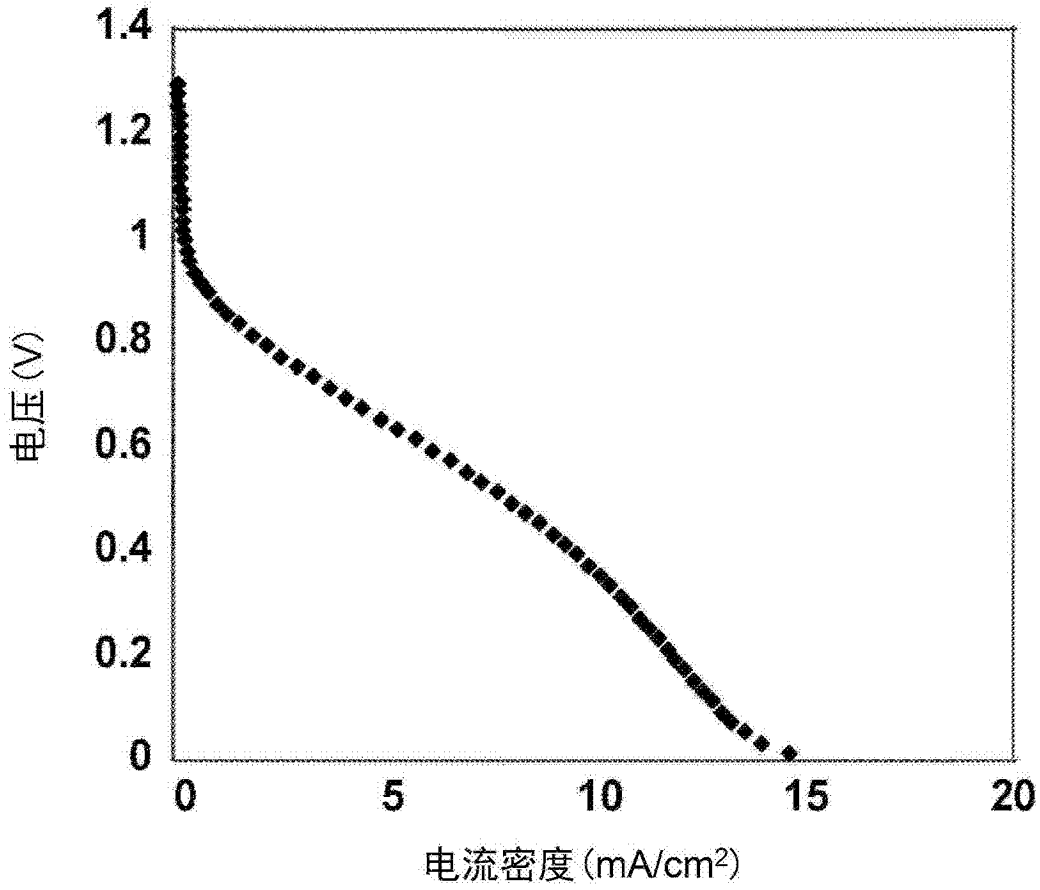


图15

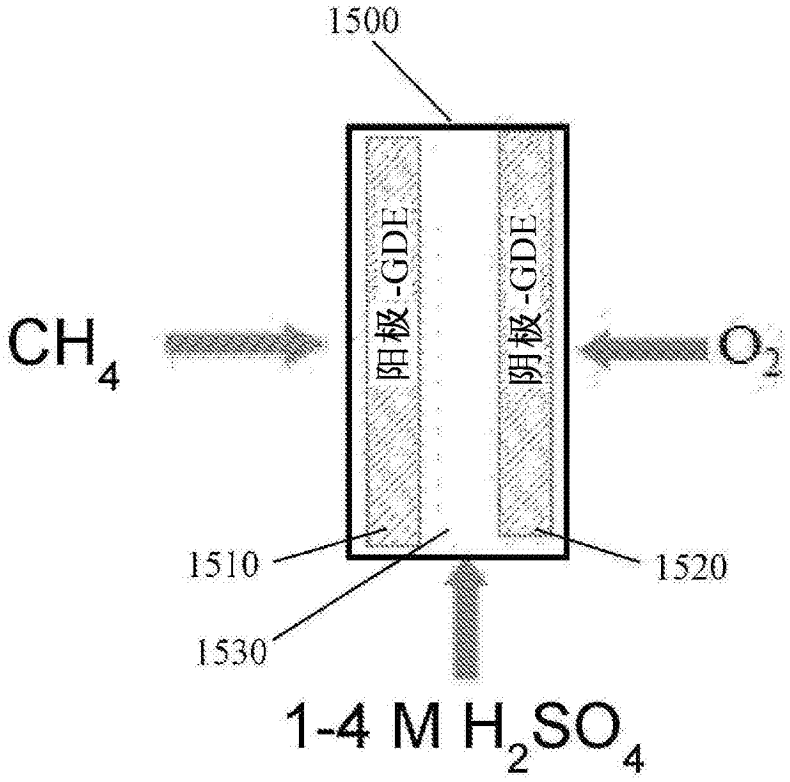

1500
阳极-GDE
阴极-GDE
CH_4
O_2
1510
1520
1530
1-4 M H_2SO_4

图16

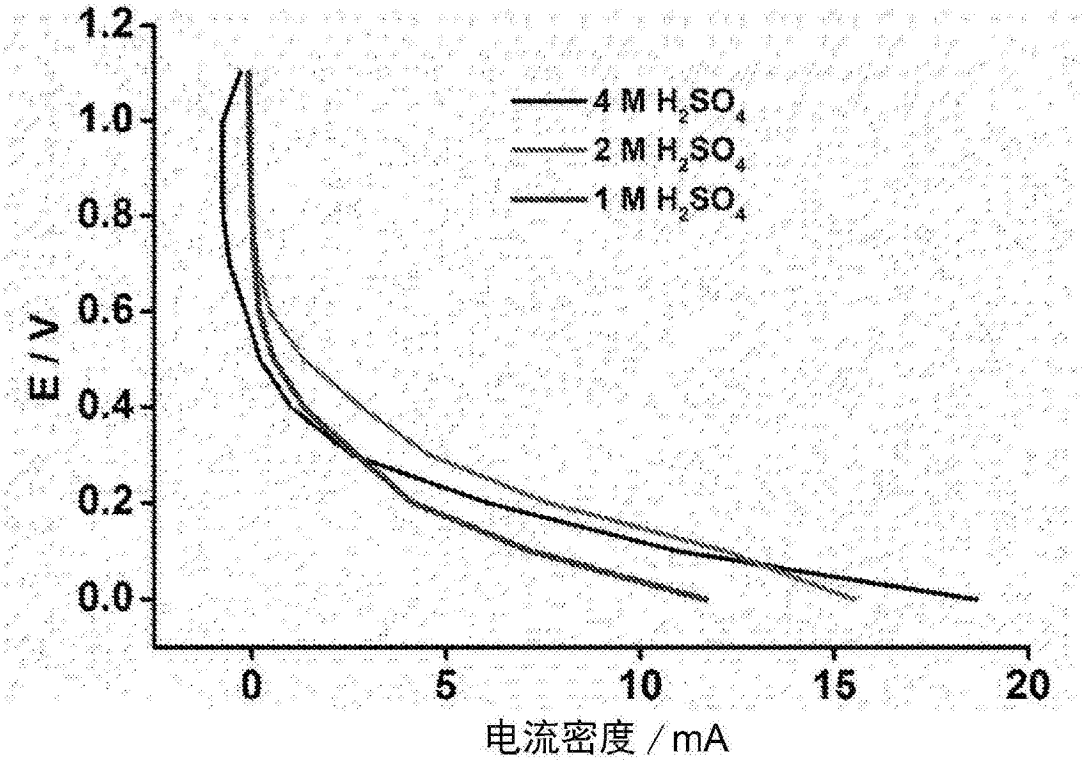

1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
E / V
4 M H_2SO_4
2 M H_2SO_4
1 M H_2SO_4
0
5
10
15
20
电流密度 / mA

图17

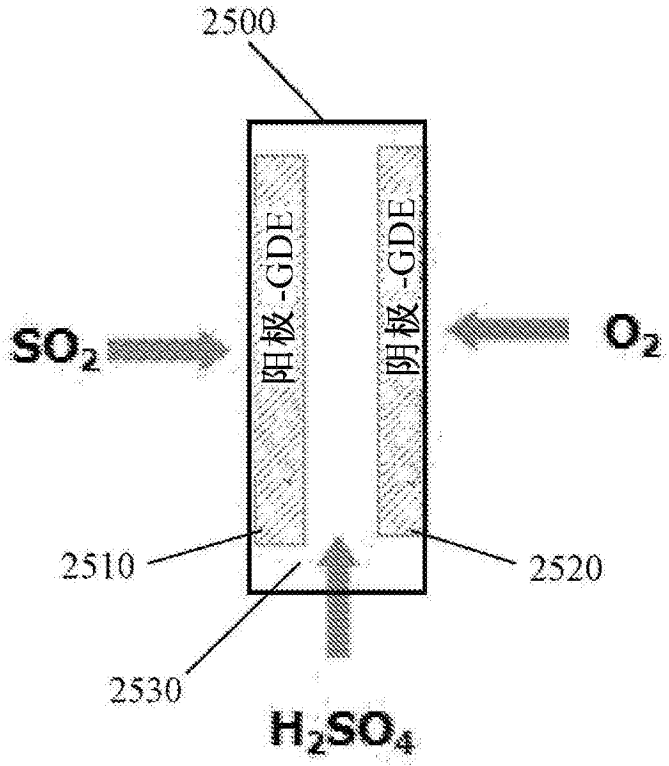

2500
阳极-GDE
阴极-GDE
SO_2
O_2
2510
2520
2530
H_2SO_4

图18

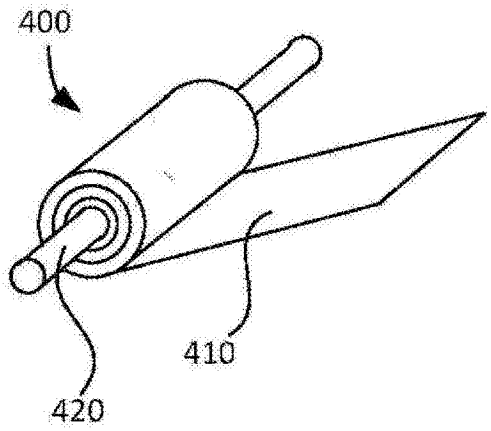

400
410
420

图19

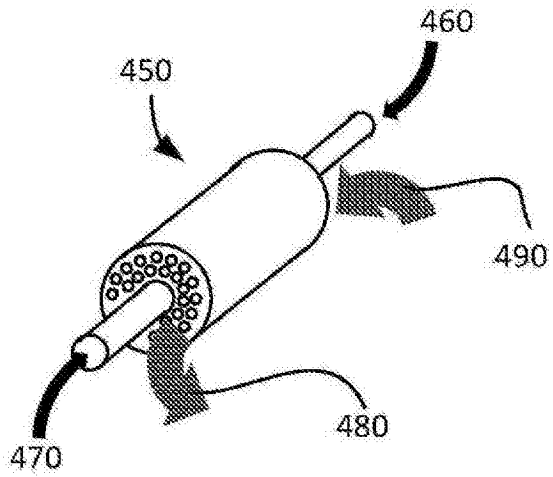

460
450
490
480
470

图20