



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104584302 B

(45)授权公告日 2017.09.29

(21)申请号 201380043920.5

(22)申请日 2013.06.20

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104584302 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据

12172835.6 2012.06.20 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.02.16

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2013/062938 2013.06.20

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/190066 EN 2013.12.27

(73)专利权人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔

(72)发明人 H.J.B.范登博雷 E.杜博伊斯

N.赞多纳

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 黄念 林森

(51)Int.Cl.

H01M 8/0656(2016.01)

H01M 8/1004(2016.01)

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

C25B 1/10(2006.01)

C25B 1/46(2006.01)

C25B 9/06(2006.01)

C25B 9/08(2006.01)

C25B 11/02(2006.01)

C25B 11/04(2006.01)

(56)对比文件

US 5145752 A, 1992.09.08,

CN 1143692 A, 1997.02.26,

US 1328981, 1920.01.27,

审查员 赵晔

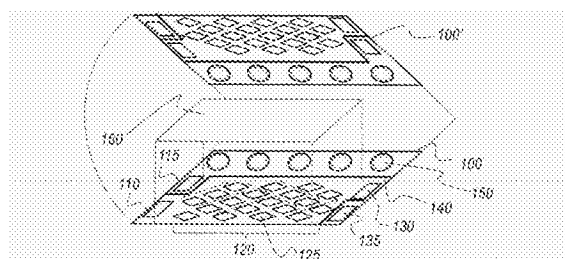
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

双极性电极和其生产方法

(57)摘要

用于电解单元的双极性电极(100),所述双极性电极(100)包括具有第一侧和第二侧的平坦主体,所述第一侧和所述第二侧中的每一个配有对应的凸出部(125)的图案,其中每个所述凸出部具有在所述平坦主体平面内的几何形状基底和大体上平坦的顶面(129),所述顶面在所述主体上的正交投影包含在所述几何形状基底中,并且其中所述第一侧和所述第二侧的相应的凸出部(129)的顶面(129)位于与所述平坦的主体平行的两个平面中,该电极进一步的特征为特定形状和取向要求。生产如上述双极性电极的方法,其包括一个压纹步骤。



1. 一种用于电解单元的双极性电极(100), 所述双极性电极(100)包括具有第一侧和第二侧的平坦主体, 所述第一侧和所述第二侧中的每一个配有对应的凸出部图案(125), 其中每个所述凸出部具有在所述平坦主体平面内的几何形状基底和大体上平坦的顶面(129), 所述顶面在所述主体上的正交投影包含在所述几何形状基底中,

其中所述第一侧和所述第二侧的相应的凸出部(125)的顶面(129)位于与所述平坦的主体平行的两个平面中,

其中至少75%的所述凸出部(125)的基底具有凸起的多边形形状, 并且其中该对应的顶面(129)具有由所述多边形形状的同位相似变换得到的形状,

并且其中所述多边形形状具有至少一个在基本上垂直于期望的流动方向的方向上定向的边, 并且其中所述至少一个边的总长度不超过所述多边形形状周长的35%, 或所述多边形形状以这样一种方式来定向: 连接所述多边形形状的面心与该多边形形状的具有最小内角度的角的矢量, 具有基本上平行该流动方向的方向, 其中所述凸出部的图案(125)为: 形成两组直通道, 其中在每个相应的组中这些通道具有在共同方向上的轴, 所述共同方向在该期望的流动方向上具有其主分量。

2. 根据权利要求1所述的双极性电极(100), 其中所述凸出部的平坦的顶面(129)的面积与它们相应的几何形状基底的面积的比率超过1/4。

3. 根据权利要求1所述的双极性电极(100), 其中每个所述凸出部(125)的基底具有凸起的多边形形状, 并且其中该对应的顶面(129)具有由所述多边形形状的同位相似变换得到的形状。

4. 根据权利要求1所述的双极性电极(100), 其中该顶面(129)是平坦的并且其中所述多边形形状具有至少一个在垂直于期望的流动方向的方向上定向的边, 并且其中所述至少一个边的总长度不超过所述多边形形状周长的35%, 或所述多边形形状以这样一种方式来定向: 连接所述多边形形状的面心与该多边形形状的具有最小内角度的角的矢量, 具有平行该流动方向的方向。

5. 根据权利要求1所述的双极性电极(100), 其中所述凸出部的图案在所述凸出部的所述顶面以更小的比例重复。

6. 根据权利要求5所述的双极性电极(100), 其中所述凸出部的图案(125)为: 使得每个相应的组中这些通道的平均宽度沿着所述共同方向增加。

7. 根据权利要求1所述的双极性电极(100), 其中至少75%的所述凸出部(125)的基底形成菱形的形状, 并且其中该对应的顶面(129)具有由所述菱形的同位相似变换得到的形状。

8. 根据权利要求1所述的双极性电极(100), 其中该电极(100)基本上具有多边形的形状, 并且包括位于其周边一部分处, 沿着该多边形的一个边的凹陷(150)。

9. 一种电解单元(510), 其包括多个根据以上权利要求中任一项所述的双极性电极(100)和放置于所述双极性电极(100)之间的关联的离子交换膜(160), 所述电极(100)串联地电连接并且以叠层方式布置。

10. 一种储能和供能单元(500), 其包括根据权利要求9所述的电解单元(510)、燃料电池(520)、电流接口(540a、540b)和储氢罐(530); 所述电解单元(510)连接至所述电流接口(540a)用于接收电流并且连接至所述储氢罐(530)用于储存产生的氢气; 并且所述燃料电池(520)连接至所述电流接口(540b)用于为其提供电流并且连接至所述储氢罐(530)用于

接收储存的氢气。

11. 权利要求9所述的电解单元(510)用于氢气的生产的用途。

12. 一种生产根据权利要求1-8中任一项所述的双极性电极(100)的方法,该方法包括:

- 将第一金属片和第二金属片以所述对应的凸出部(125)图案压纹;并且
- 将所述第一金属片和所述第二金属片连接在一起,使所述凸出部(125)面向外,从而产生所述平坦的主体。

13. 根据权利要求12所述的方法,其中在从共同的母片中切割出所述第一金属片和所述第二金属片之前压纹所述第一金属片和所述第二金属片。

14. 根据权利要求12所述的方法,其中所述压纹通过液压成形进行。

双极性电极和其生产方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求在2012年6月20日提交的欧洲申请号12172835.6的优先权,出于所有的目的将该申请的全部内容通过引用结合在此。

[0003] 本发明涉及用于电解池的隔膜-电极组件(MEA),并且尤其涉及用于这种组件中的双极性电极领域。

[0004] 现有技术中已有双极性电极用于电解池。

[0005] 在用于电解单元的双极性电极的设计中,人们必须平衡使进行电解的可用有效面积最大化,以及避免捕集电解过程产生的气体的相冲突的要求,所述捕集可能局部抑制进一步的反应,并且最终使电解过程停止。

[0006] 至今,仍未描述用于上述的权衡的令人满意的解决方案。

[0007] 因此,本发明的目的是提供双极性电极及其生产方法,所述双极性电极提供了在为电解过程提供充足的有效面积与避免捕集产生的气体之间的足够平衡。

[0008] 根据权利要求1,通过用于电解单元的双极性电极实现该目的。

[0009] 用于本发明的双极性电极的电解单元旨在(当使用时)具有一个流动的方向。鉴于该双极性电极的预期的用途,该电极具有一个供给侧和一个离开侧,具体地通过存在一个供给开孔和一个离开开孔表示,如将在以下更详细描述。在提及一个流动的方向时,这意在表示其中当该电极在一个电解单元中使用时所生产的气体将流动的大致方向。因此,该流动的方向将是该供给侧朝向该离开侧的方向。

[0010] 在根据本发明的电极的背景下,“对应图案”是使一个电极的第一侧和放置在其上的一个相同电极的第二侧相会合的相应的凸出部的图案,即,特别是相互成镜像的图案。

[0011] 根据本发明的该双极性电极的一个优点是能够获得高产率,同时产生的氢气可保持足够的流动性而不需要强制对流。所以,可避免对活动件(如产生强制对流的泵)的需要,并且可以获得一个有效率的、低维护的电解单元。

[0012] 使用具有一个相似变换顶面的多边形凸出部的的一个优点是由加工引起的材料应力以均匀的方式分布,这避免了产生脆弱点。

[0013] 凸起的多边形形状的使用的一个优点是这些凸起部不存在任何可以对反应中流体的合理流动构成障碍的“死角”。

[0014] 根据本发明,多边形形状具有至少一个在基本上垂直于(理想地,垂直)期望的流动方向的方向上定向的边,并且该至少一个边的总长度不超过该多边形形状周长的35%。

[0015] 如果一个方向在严格垂直方向附近的一个小的角度边界内,可以认为是“基本上垂直的”。该小的角度边界优选地为在严格垂直方向的每一侧不大于 10° ,更优选地为在每一侧不大于 5° ,并且最优选地为在每一侧不大于 1° 。

[0016] 另外或者可替代地,多边形形状可以这样的一种方式定向,使得一个连接多边形形状的面心与该多边形形状的具有最小内角度的角的矢量具有基本上平行(理想地,平行)于流动方向的方向。

[0017] 如果一个方向在严格平行的方向附近的一个小的角度边界内,可以认为是“基本

上平行的”。该小的角度边界优选地为在严格平行方向的每一侧不大于 10° ，更优选地为在每一侧不大于 5° ，并且最优选地为在每一侧不大于 1° 。

[0018] 这些具体的形状和取向的组合使凸出部的隆起的出现最小化，所述隆起基本上横跨流动方向，其使得易于聚集气泡并且阻碍它们的自然流动。

[0019] 在根据本发明该双极性电极的一个实施例中，凸出部的平坦顶面的面积与它们相应的几何形状基底的比率超过1/4。

[0020] 该比率已经在实验中给出了好的结果。降低该比率到一个更低值，则由于参与电解的总的有效面积变得太小，可以预期降低电极的效率。

[0021] 在根据本发明该双极性电极的一个实施例中，凸出部的图案在凸出部的顶面上以更小的比例重复。例如，如果这些凸出部是菱形形状的，它们的顶面可以进一步配备有一个多重更小的菱形形状的凸出部的图案。

[0022] 该实施例改进了在一个反应器中不同电极之间水的分布，确保存在足够的反应物进行电解反应。

[0023] 根据本发明该双极性电极的一个实施例中，凸出部的图案为这样：形成两组直通道，其中在每个相应的组中的这些通道具有在一个共同方向上的一个轴，该共同方向在期望的流动方向上具有其主分量。换句话说，如果代表这些通道的轴的方向的向量被分解为一个平行于期望的流动方向的分量和一个与其垂直的分量，前者分量大于后者。

[0024] 该实施例的一个优点是产生的气体的气泡有一个方便排出反应器的途径，不会在本应持续发生反应的区域（如凸出部的顶表面）产生“死区”。

[0025] 在一个具体的实施例中，凸出部的图案为这样：每个相应的组的通道的平均宽度沿着该共同方向增加。换句话说，由这些凸出部限定的通道从该供给侧最近的末端到该离开侧最近的末端变宽。

[0026] 该实施例的一个优点是增大尺寸的气泡具有适当的出口路径，显著地由于较小气泡的逐渐合并。

[0027] 根据本发明该双极性电极的一个实施例中，其平坦主体由金属制成。

[0028] 为了根据本发明该双极性电极的目的，金属为成型能力和形状稳定性提供了一种良好的权衡。优选的金属包括钢和钛。

[0029] 根据本发明的一个方面提供了包括如上所述的多个双极性电极和放置于两个双极性电极之间的关联的离子交换膜的电解单元，这些电极串联地电连接并且以叠层方式布置。

[0030] 由于双极性电极有效的流动特性，可以构成一种不需要强制对流手段的隔膜-电极组件。因此，该电极可以组合成一个非常密集的叠层以产生紧凑的和可靠的电解单元。

[0031] 根据本发明的一个方面，提供了一种包括上述电解单元、燃料电池、电流接口和储氢罐的储能和供能单元；所述电解单元被连接至所述电流接口用于接收电流并且连接至所述储氢罐用于储存产生的氢气；并且所述燃料电池连接至所述电流接口用于为其提供电流并且连接至所述储氢罐用于接收储存的氢气。

[0032] 根据本发明该双极性电极的优点可以应用到电解单元和/或者燃料电池来产生有效率的、紧凑的和可靠的储能和供能单元，在蓄能器应用中可以取代蓄电池。

[0033] 根据本发明的一个方面，提供了上述电解单元产生氢气的用途。

[0034] 根据本发明的一个方面,提供了一种生产上述双极性电极的方法,该方法包括:将第一个金属片与第二个金属片用对应的凸出部图案来压纹;并且将第一金属片与第二金属片连接在一起,使凸出部面向外从而产生平坦的主体。

[0035] 该方法的一个优点是仅采用基本上均匀厚度的金属片可产生有适当的凸出部图案的平坦主体。

[0036] 根据本发明方法的一个实施例中,从共同的基体中切割出第一金属片和第二金属片之前,压纹第一金属片和第二金属片。

[0037] 该实施例的一个优点是对平坦主体两侧的压纹可在单一的步骤中发生。

[0038] 在一个实施例中,根据本发明的方法进一步包括将一种表面涂层施用于第一金属片和第二金属片。

[0039] 根据本发明该方法的一个实施例中,压纹通过液压成形进行。

[0040] 该实施例的一个优点是凸出部、甚至是多级凸出部,可以非常高的精密度产生而不损坏材料表面。更进一步的优点是液压成形是一个单阶段的过程。

[0041] 爱德华·本杰明(Edward O. Benjamin)的美国专利1,328,981披露了一种用于在电解池中使用的电极,该电极包括一个导电材料的板,该板的表面被形成有或者设置有竖直取向的多个平顶的凸出部,以便在它们之间形成向上的通道。这种电极旨在用于单极性安排中,并且它的凸出部不具有根据本发明的电极的那些特征。

[0042] 以Heraeus Elektroden名义的国际专利申请公布W0 91/00379 A1披露了一种用于电解过程的电解池(其中放出气体),该电解池包括至少一个具有平行的电极元件的电极。这些电极元件具有高达释放的气泡的平均直径的三倍的厚度,并且在这些电极元件之间的毛细管间隙是使得这些气泡基本上以在该阳极与该阴极的反应界面之间的电场的方向、或者相反的方向移动穿过这些电极。这种电极旨在用于单极性安排中,并且它的凸出部不具有根据本发明的电极的那些特征。

[0043] 以Reinz Dichtung GmbH名义的国际专利申请公布W0 2009/043600 A1披露了一种电化学系统以及一种用于电化学系统中的双极板。该电化学系统由一个若干电池的分层组成,在每种情况下这些电池彼此被双极板分离,其中这些双极板包括用于冷却工作介质或者用于去除并且向这些电池供给工作介质的开口,并且可以在机械压缩应力下设置该分层,其中至少一个电池包括一个电化学活性区域,该活性区域被该双极板的边界壁包围,并且一个该双极板的通道结构被提供在该电化学活动区域内部用于均匀介质分布,其中提供至少一个气体扩散层用于介质的微观分布。在该通道结构与该边界壁之间的边界区域中提供限制元件,用于避免来自在该通道结构与该边界壁之间的旁路的流体,其中该气体扩散层覆盖该通道结构和/或至少部分的限制元件。所描述的双极板适合用于燃料电池中,但是不适合用于电解池中。它的凸出部不具有根据本发明的电极的那些特征。

[0044] 现在仅通过举例并且参考这些附图对根据本发明的多个实施方案中的装置和/或者方法的一些实施方案进行描述。

[0045] 附图简要说明

[0046] 图1根据本发明的一个实施例,示意性图解一种示例性的双极性电极;

[0047] 图2根据本发明的一个实施例,示意性图解用于电极的凸出部的替代形状;

[0048] 图3根据本发明的实施例,示意性图解用于电极的凸出部的进一步的替代形状,其

具有第二级通道；

[0049] 图4示意性图解将凸出部的足迹投射到它的顶面上的几何形状变换；

[0050] 图5根据本发明的一个实施例，示意性图解一种储能和供能单元；

[0051] 图6提供了一种根据本发明的实施例生产双极性电极的方法的流程图；并且

[0052] 图7是一个根据本发明的实施例的示例性双极性电极的带注释的照相复制。

[0053] 本发明实施例的以下描述涉及到水电解的应用。这旨在阐明而不限制本发明。技术人员将理解，本发明也适用于除水以外的其他物质的电解，例如适用于氯碱电解。另外，技术人员将理解，根据本发明的电极和组件原则上也用于逆过程，即用于将氢和氧转化成水和电的过程，如在燃料电池中发生的。

[0054] 除其他之外，由于逐渐增加数量的家庭安装的光电板，从可再生能源和尤其是间歇能源的分散式发电变得更加流行，并且因为过剩能量返回到输电网络不总令人满意或者甚至不可能，所以过剩能量的有效储存变得更加紧迫。蓄电池已用于该目的，但是这些具有有限的效率。组合的电解和燃料电池单元是有希望的替代者，它呈现出更高的转化效率。在这些组合的单元中，任何可用的过剩电可用于通过电解产生氢气，并且当需求超过可再生能源的即时产量时，储存的氢用于驱动燃料电池（结合储存的或者大气的氧）以发电。

[0055] 上述单元的电解池和/或者燃料电池有利地组装为叠层的薄膜-电极组件（MEA），其中电极是串联地电连接的。这种叠层的每个电极以单调递增或者递减顺序以不同的电位放置，从而每个电极在一侧上相对电解质作为阴极，并且在另一侧上相对电解质作为阳极。

[0056] 根据本发明的一个一般的实施例，图1示意性的图解了第一双极性电极100和第二双极性电极100'。第一电极100的顶面和第二电极100'的底侧在所选的视图中是可见的。电极之间的离子交换膜160的位置也已图解。仅详述第一电极100，第二个是基本上是一样的。已经以简化的方式表示了电极的某些特征。

[0057] 该电极100包括平坦主体，其具有供给开孔110、包括多个凸出部125的活性区域120，和离开开孔130。因此从供给开孔110经过活性区域120并到达离开开孔130，在隔膜160的一侧上提供流动路径。提供另外的供给开孔115和离开开孔135，以经过在电极100另一侧上的活性区域，在离子交换膜的另一侧上提供流动路径。由于合理放置的屏障140，属于第一电极100第一侧的开孔对110/130之间的流动路径不与属于第一电极100第二侧的开孔对115/135之间的流动路径或者第二电极100'第二侧上的对应的流动路径流体连通。

[0058] 该平坦的主体，并且特别是活性区域120，优选大体上是多边形的，更优选大体上是矩形的；它们可以是完美的多边形或完美的矩形f。使用时，双极性电极100通常竖直布置，从而使得流动方向，如由于重力液体中气泡上升的方向施加的，基本上与矩形的长边平行。为了确保产生的气泡适当的合并，供给开孔110和离开开孔130之间的实际流动路径应尽可能的长，因此优选包括横跨活性区域的对角线路径。

[0059] 凸出部125具有大体上平坦的（理想地，平坦的）顶部，每个凸出部的顶面与电极100主体的平面平行。“大体上平坦的”通常意思是由于制造公差或由于在主要突出部的表面的顶部上的另外突出部的存在，该表面可以偏离一个严格的平面形式。凸出部125出现在对应图案中主体的两侧上，从而使得一个电极主体的顶面凸出部的顶面将总是接近该叠层上的下一电极主体的底侧凸出部的顶面，以便为电解产生充足的活性区域。然而，平坦主体每侧上的凸出部没有必要是一样的。具体地，它们的高度可以变化。在用于电解的示例性实

施例中,在空气/氧这一侧(即用作阳极的侧)的通道深度(凸出部高度)可为或者大约为1.0mm,以及在氢这一侧(即用作阴极的侧)的通道深度(凸出部高度)可为或者大约为0.6mm。

[0060] 凸出部125优选地覆盖活性区域120表面的20%至80%,最优选地为40%至50%。

[0061] 从110至130的大致方向称为“流动路径方向”。不论电极是否在该方向上伸长,其对应图1中左-右轴的方向称为“流动方向”或者“长度方向”。当电极放置在其正常使用的位置时,竖直方向对应“流动方向”。“流动路径方向”优选地不是太偏离长度方向。优选地偏差在5°和15°之间。9°的偏离已获得良好的结果。

[0062] 图1进一步示出了多个凹陷150。这些凹陷150的形状不是特别关键的;这些凹陷150除其他之外可以是正方形的、矩形的、圆形的或椭圆形的,其中圆形的凹陷150是优选的。这些凹陷150有利地位于该电极100的周边的一部分处;当该电极100的平坦主体具有或者基本上具有多边形的形状,特别一个矩形时,这些凹陷150优选地位于沿着该多边形的一侧,更优选所有的沿着该多边形的一侧。此外,当这些凹陷150的面心令人希望地相互基本上对齐(不完全对齐时)。这些凹陷150可用于与相邻的电极100'的对应凹陷配合,以机械地固定两个并排的薄膜-电极组件,例如一个电解单元和一个燃料电池。凹陷150还可以有效用于确保从该电极100的一侧到其另一侧的热传递;因此,在一个优选的实施例中,这些凹陷150可以提供展示基本上等温行为(理想地,等温行为)的装置。相邻电极100和100'有利地通过一个由导热聚合物组合物组成的层在它们的周边的一部分(其部分包含这些凹陷150)处彼此连接;该导热聚合物组合物令人希望地包含一种聚合物和导热无机颗粒。该聚合物可以是或者包含一种聚甲醛或一种芳香族缩聚物,芳香族缩聚物可以是任何通过缩聚反应获得的聚合物,其中多于50wt.%重复单元包含至少一种芳香族部分。根据本发明的合适的芳香族缩聚物是聚(芳醚砜)类[诸如双酚A型聚砜类(PSU)、聚醚砜类(PES)以及聚苯砜类(PPSU)]、半芳香族聚酰胺类[诸如聚邻苯二甲酰胺类、MXD6以及MXD10]、全芳香族聚酯类(LCP)、聚苯硫醚类(PPS)、聚酰胺酰亚胺类、聚酰亚胺类、聚醚酰亚胺类以及其混合物。在一个具体的实施例中,该聚合物包括一种除了该芳香族缩聚物之外的脂肪族缩聚物,令人希望地脂肪族缩聚物:芳香族缩聚物的重量比为最多0.20(例如,该聚合物可以是一种MXD6与至少一种脂肪族聚酰胺(诸如尼龙6或尼龙66)的混合物)。基于该聚合物组合物的总重量该聚合物的重量通常从10wt.%至90wt.%、优选从30wt.%至70wt.%变化。优选的导热无机颗粒是陶瓷颗粒,特别是选自Al、B、Be、Ce和Zr的一种元素的氧化物、氮化物、碳化物以及硅化物、以及其混合物;非常优选的导热无机颗粒是氧化铝颗粒、氧化硼颗粒、氮化硼颗粒以及其混合物;这些无机颗粒的重量基于该聚合物组合物的总重量通常从10wt.%至90wt.%、优选从30wt.%至70wt.%变化;它可以是约50wt.%。该聚合物组合物可进一步包含添加剂,诸如热稳定剂、光稳定剂以及流动改性剂;当存在时,它们的量通常不超过25wt.%并且它经常是最多5wt.%;在某些实施例中,该聚合物组合物基本上由该聚合物和这些导热无机颗粒组成。该聚合物通常形成该聚合物组合物的基体,同时这些导热无机颗粒通常分散在所述基体中。该聚合物组合物可进一步通过它的热传导率表征;该热传导率在室温下(23℃)测量时有利地是至少2.0W/(m.K)、优选至少4.0W/(m.K)、更优选至少6.0W/(m.K)并且仍然更优选至少7.0W/(m.K)。它通常是最多20.0W/(m.K),并且非常经常是最多10.0W/(m.K)。除其他之外,本发明的实施例基于下述认识:凸出部125的形状的合理选择改

进了逐渐聚集的气泡的形成,以促使它们在流动方向上输送通过液体电解质。

[0063] 除其他之外,本发明的实施例基于下述认识:凸出部图案的明确的合理设计将使得在凸出部之间形成虚拟通道,其主要功能是供给水至反应部位,其次要功能是确保气泡可以有效率地从电极移除。这样的一种虚拟通道可以用多边形凸出部的平行侧限定,优选地沿着直线安排。这些虚拟通道在图1中由虚线箭头表示。这些通道优选地具有1毫米至5毫米的宽度,更优选地在2毫米和4毫米之间,并且最优选地为2.6毫米、3毫米,或者在其之间。

[0064] 用多边形凸出部已获得良好的结果,尤其是形成为平行四边形形状的凸出部,并且最优选地为菱形形状的凸出部。更具体地,如图1中所图解的,具有一条对角线、优选地在长度方向上取向的长对角线的菱形形状的凸出部已产生良好的结果。指向到来的流的角优选地为锐角,更优选地其范围为 40° 至 80° ,并且最优选地为大约为 60° ,这避免产生到来的气泡附着的隆起。相反的,指向离开的气泡的径角也优选地为锐角,更优选地范围为 40° 至 80° ,并且最优选地大约为 60° ,以使得沿着边缘朝着角移动的气泡克服表面张力障碍并且从凸出部中挣脱。凸出部的尺寸优选地大约为10毫米。

[0065] 平行四边形形状的凸出部对应于由两套平行通道组成的图案。如图2a所图解的,当通道被分开规则的距离,每一套使用相同的距离时,对应的凸出部将会是菱形形状的。菱形形状的凸出部优选地定向为以它们的最长的对角线沿着流动方向。优选地长度(长对角线)在10毫米和20毫米之间,更优选地在14毫米和17毫米之间,例如大约为15.8毫米。

[0066] 更通常的,凸出部可以是成形为凸多边形。如果一个多边形以这样一种方式安排,即多边形的一个或者多个边垂直到流动方向,则这些边的结合的长度不超过总周长的35%。多边形优选地以这样一种方式定向,使具有最小的内角的角落相对于多边形的面心定向于基本上平行于流动方向的方向上。

[0067] 为了从上述成果中获益,在平坦主体上优选地提供的凸出部的实质性部分,例如至少它们的一半,是凸多边形形状。更优选地,凸出部的至少60%是凸多边形形状。最优选地,凸出部的至少75%是凸多边形形状。为了最大限度地避免凸出部边缘的气泡的捕捉,建议仅使用成形为凸出形状的凸出部。

[0068] 在一个特别具有优势的安排中,凸出部的尺寸和/或者安排是这样的,使得在它们之间定义的通道有一个沿流动方向逐渐增大的宽度,以容纳增大尺寸的气泡(由越来越多数量的较小的气泡聚集而成)。对应的凸出部具有如图2b所图解的风筝的形状,而不是一个完美的平行四边形或者菱形,因为出口侧的角(指对着出口开孔打开的角,即基本对着流动方向)不如对着进入流的角尖锐。

[0069] 凸出部基本平坦的上表面实际上可支持另一级的凸出部和通道,从而允许电极的活性区域将所形成的气穴更有效率地排出为更大的气泡,这些更大的气泡通过存在于凸出部的第一级之间的更宽的通道行进。因此,每一个凸出部可具有例如四个第二级凸出部。该原则的应用在图3a中对于菱形形状的凸出部和图3b中风筝形状的凸出部进行示意性的图解。在前面的情况中,第二级凸出部优选地也是菱形。该过程也可以重复来产生第三级凸出部,如图3c所图解的对于菱形形状的凸出部的情况,以及甚至更高级的凸出部。

[0070] 可以理解,凸出部的顶面不需要具有和它在电极主体的平面上完全相同的足迹。如果这些形状是完全相同的,其中凸出部顶面的面积与其几何形状基底面积的比率为1/1,则该凸出部将会以菱柱的形式从主体的平面突出。虽然希望的是接近该比率以使电极的

总有效面积最小化,但是从力学的观点看不是最佳的,因为材料表面的裂纹可能出现在直角或者锐角中,并且菱柱的直立边会承受主要薄化。因此,凸出部顶面的形状的尺寸相对其足迹优选地减小,最特别优选地以一种同位相似变换的方式。这样的同位相似变换在图4菱形形状的凸出部125中有示意性的说明,结果是一个具有罩面和裁剪的角锥的顶面129的形状。在电极的主体和凸出部的每个侧边之间的角优选地为钝角(图4中这样的角用符号 α 来表示),以使其表面被损坏(破裂)的风险最小化。这在几何学上对应于以下约束:顶面到电极的主体上的正交投影是完全印在凸出部125的足迹中的。优选地,凸出部的顶面的面积与几何形状基底的面积的比率至少为1/4,更优选地为大于1/2,和甚至更优选地为大于2/3。

[0071] 凸出125优选地有一个平行于其长度方向的对称轴。可替代地,它们可以有一个平行流动路径方向的对称轴。

[0072] 本发明的双极性电极可以非常的紧凑。电极的有效面积可以为100平方厘米或者更少,优选地甚至50平方厘米或者更少。本发明的双极性电极可用于一种电解单元中或者一种燃料电池中,典型的构成为一种叠层的薄膜-电极组件(MEA)。

[0073] 参考图5,根据本发明由双极性电极100构成的电解单元和/或者燃料电池,可用于包括一个电解单元510、一个燃料电池520、一个电流接口540a/b、以及一个储氢罐530的一个储能和供能单元500。该电解单元510包括如前所述的一套双极性电极100,在一种薄膜-电极组件中串联连接。双极性电极100优选地基本上竖直安排,以促进由于气体和周围的水之间密度的不同而形成的气泡的正常迁移。电解单元510连接至电流接口540a和储氢罐530,以便为电解过程获得必需的电流以及储存产生的氢。燃料电池520连接至电流接口540b和储氢罐530,以便获得储存的作为燃料的氢和向电网或者电能消费者供给产生的电流。在正常工作中,电解单元510和燃料电池520中至多有一个在任何给定的时间内是启动的。

[0074] 为了清楚目的,电流接口图解为一个分离的输入接口540a和输出接口540b。在实践中,这可以是一个公用接口。可以理解,任何产生的电可依照用户的需要和喜好同时的被消耗或者返回到电网中。

[0075] 为了减小储能和供能单元500之间空间要求,产生的氢优选地在高压下储存。示意性图解为一个泵单元535,一个或者更多个泵可以用于对氢气施加压力进行储存,该压力优选地超出10MPa,更优选地超出50MPa,以及最优选地为或者大约为70MPa。

[0076] 由电解单元510产生的氧可排进大气,或者储存在适当的容器中。同样的,燃料电池520需要的氧也可从大气(其通常包含按体积计约21%的分子氧)中或者从一种适当的容器(优选地含有一种比大气中空气的氧含量更高的气体)中获得。

[0077] 电解单元510需要的水可从一种公共水供给或者一种适当的容器中取得。可替代地或者另外的,可以使用大气水,如果其可用,例如来自一种空调装置的排气。燃料电池520产生的水可作为水蒸气排放到大气中,这在环境的观点中是可以接受的,或者为以后使用而储存。电解单元510可在大气压下用水工作。在一个实施例中,电解单元510在最高达10bar的压力下用水操作。在另一个实施例中,电解单元510在最高达50bar的压力下用水操作。

[0078] 电解单元的每一个阶段可以对应燃料电池的一个阶段,其中连续的或者连接的金属片各自用作电解区域中的电解单元的电极和燃料电池中燃料电池的电极。一种连续的隔

膜可在两个区域延伸,比如在本申请人的名下的专利申请EP 2 424 105 A中所描述的一种隔膜,其中的内容通过这一引用并入本申请。这就考虑到一种上述储能和供能单元500非常紧凑的实现。可以理解,在这样一种组件中,必须采取必要的措施来避免电解区域和燃料电池区域的流体流通。

[0079] 现在参考图6描述根据本发明双极性电极的生产过程。虽然在图6中以一种具体的次序图解了该方法的步骤,但是必须考虑到这一顺序是示例性的和非限制性的。

[0080] 电极的主体可以由两块金属片方便地生产,其对应平坦主体的顶面和底侧。使用一对金属片的优点是在步骤610和620中底侧和顶面的凸出部可以独立地形成。在同一阶段,也提供了适当的开孔110、115、130、135和屏障140。

[0081] 必须注意到,在此阶段这两块片材是包含在一个单一的母片或者基体中,后来在步骤650和660中将其切出。这一操作方式允许这两块片材、以及其他电极所需要的片材的一种有效率的同时压纹。

[0082] 然后这两块片材以凸出部面向外670地放置在彼此的上方,并且任选地用任何合适的方法连接。

[0083] 该片材厚度优选地在100微米和1000微米之间,更优选地在100微米和500微米之间,以及最优选地在100微米和200微米之间。金属优选为不锈钢,最优选地316L级不锈钢。不锈钢在材料强度和可模制性之间提供了一个良好的权衡。另一个优选地材料是钛,这也适合于其他的制造技术,比如3D印刷。各种的涂覆或者表面处理可以应用于该金属,例如在步骤630和640中以使其更适合于预期的过程,显著地是水的催化电解。涂层或者表面层可呈现一种多孔结构,这样为气泡的形成和合并提供成核点。

[0084] 如果从片材的反面来看,每块片材的凸出部对应于凹槽,这些凸出部可由模制或者冲压形成。一个形成凸出部的特别有利的方法是由液压成形对其压纹。这是使用高压液压流体的一种模口成形,典型地最高达2000bar,以及在一些实施例中甚至最高达2500bar,以将工作材料压制到一个模具中而不融化工作材料。

[0085] 图7是一个根据本发明的实施例的示例性双极性电极的带注释的照相复制。在所有相关的方面,它与在图1中示出的实施例相似,并且已经配备有对应的参考符号。对于进一步的细节参照图1的说明。特别注意是这些个体菱形形状的凸出部125的上表面,根据示于图3a以及以上解释的原理,它们的上表面进而提供有四个更小的菱形形状的凸出部。

[0086] 虽然上文中仅描述了与电极的实施例或者生产电极过程的实施例相关的本发明的某些特征和优点,但是必须认识到这仅为了清楚的原因,除非另有规定,这些特征实际上可互换。

[0087] 已经在上文参考少数的具体实施例描述了本发明。这些实施例仅旨在阐明该发明,并不限制它的范围,其范围应依照所附的权利要求来决定。

[0088] 尽管如以上描述的发明涉及根据权利要求1所述的电极,也涉及一种包括该电极的电解单元、一个相应的储能和供能单元、以及其用途,诸位发明人还已经发现具有除了根据权利要求1的那些的双极性电极还可以使用类似的单元。

[0089] 因此,在此披露的一个单独的发明方面由一个电解单元组成,该电解单元包括多个双极性电极和放置于所述双极性电极之间的关联的离子交换膜,所述电极串联地电连接并且以叠层方式布置,其中所述电极包括具有一个第一侧和一个第二侧的一个平坦主体,

所述第一侧和所述第二侧中的每一个配备一个对应的凸出部图案,其中每个所述凸出部具有一个在所述平坦主体平面内的几何形状基底和一个平坦的顶面,所述顶面在所述主体上的正交投影包含在所述几何形状基底中,并且其中所述第一侧和所述第二侧的相应的凸出部(129)的顶面(129)位于与所述平坦的主体平行的两个平面中。

[0090] 由于双极性电极有效的流动特性,可以构成一种不需要强制对流手段的隔膜-电极组件。因此,该电极可以组合成一个非常密集的叠层以产生紧凑的和可靠的电解单元。

[0091] 优选地,在这些双极性电极中,所述凸出部的平坦的顶面(129)的面积与它们相应的几何形状基底的面积的比率超过1/4。优选地,在这些双极性电极中,所述凸出部的图案在所述凸出部的所述顶面以更小的比例重复。优选地,在这些双极性电极中所述凸出部的图案为使得形成两组直通道,其中在每个相应的组中的这些通道具有在共同方向上的轴,所述共同方向在期望的流动方向上具有其主分量。优选地,在这些双极性电极中,所述凸出部的图案为使得每个相应的组的通道的平均宽度沿着所述共同方向增加。优选地,在这些双极性电极中,该平坦的主体由金属制成。

[0092] 在此披露的一个进一步单独的发明方面由一种包括上述电解单元、燃料电池、电流接口和储氢罐的储能和供能单元组成;所述电解单元被连接至所述电流接口用于接收电流并且连接至所述储氢罐用于储存产生的氢气;并且所述燃料电池连接至所述电流接口用于为其提供电流并且连接至所述储氢罐用于接收储存的氢气。

[0093] 根据本发明该双极性电极的优点可以应用到电解单元和/或者燃料电池来产生有效率的、紧凑的和可靠的储能和供能单元,在蓄能器应用中可以取代蓄电池。

[0094] 在此披露的一个进一步单独的发明方面由用于氢的生产的上述电解单元的用途组成。

[0095] 若任何引用结合在此的专利、专利申请以及公开物中的披露内容与本申请的描述相冲突的程度到了可能导致术语不清楚,则本说明应该优先。

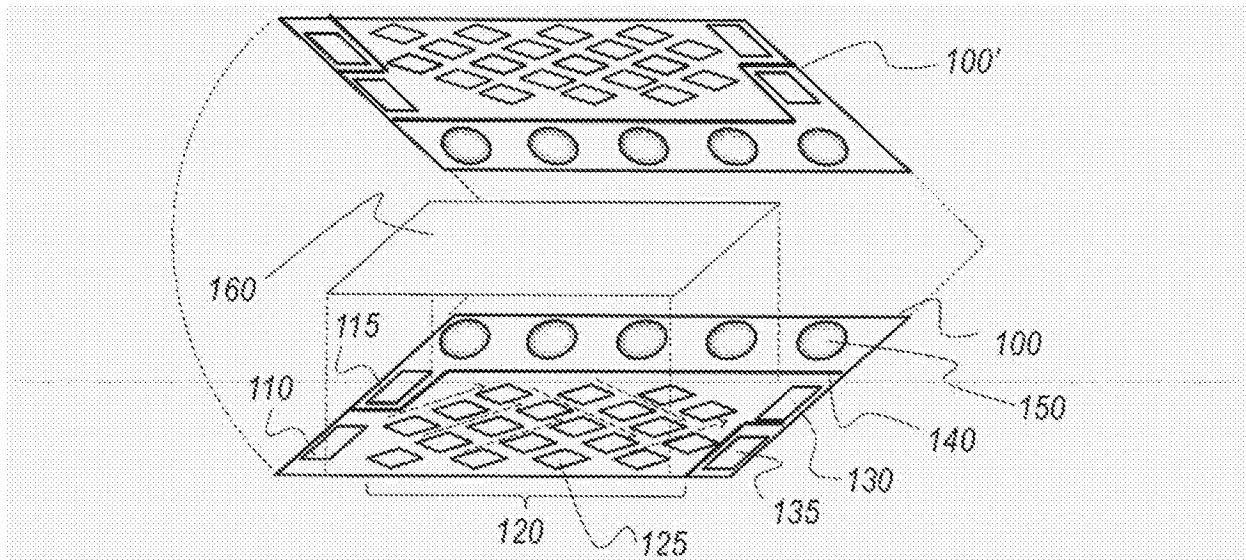


图1

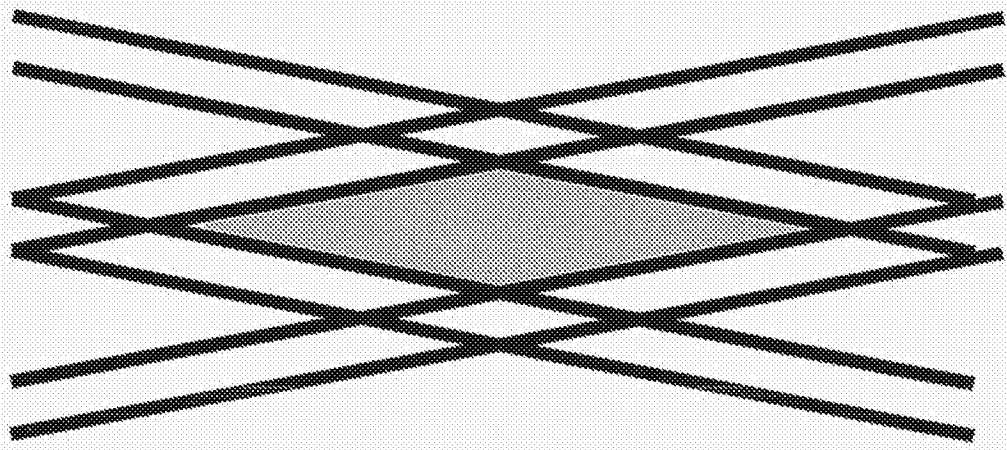


图2a

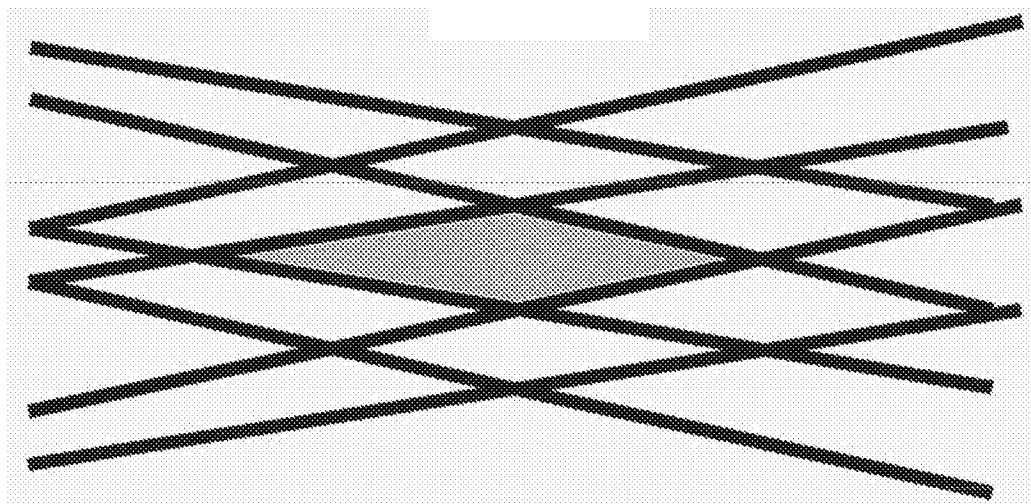


图2b

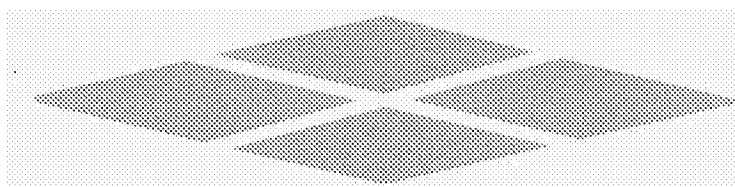


图3a

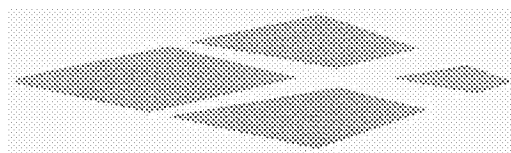


图3b

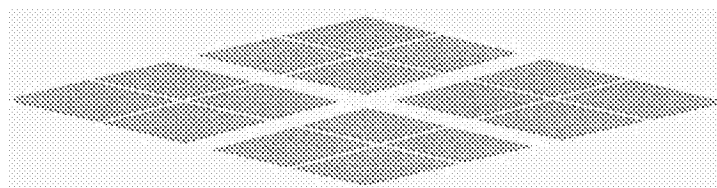


图3c

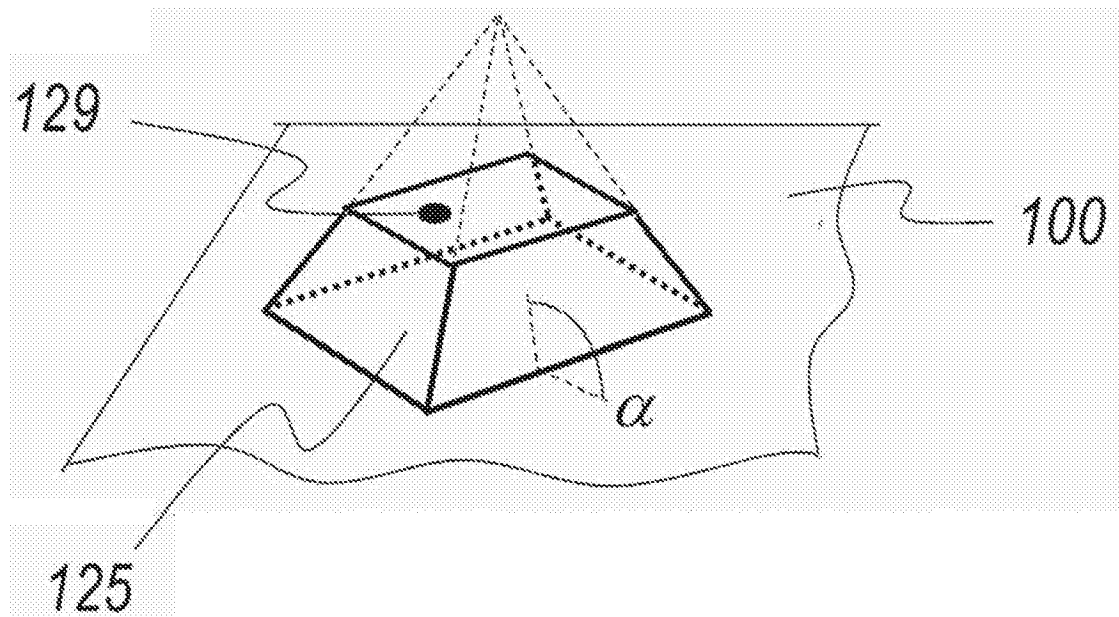


图4

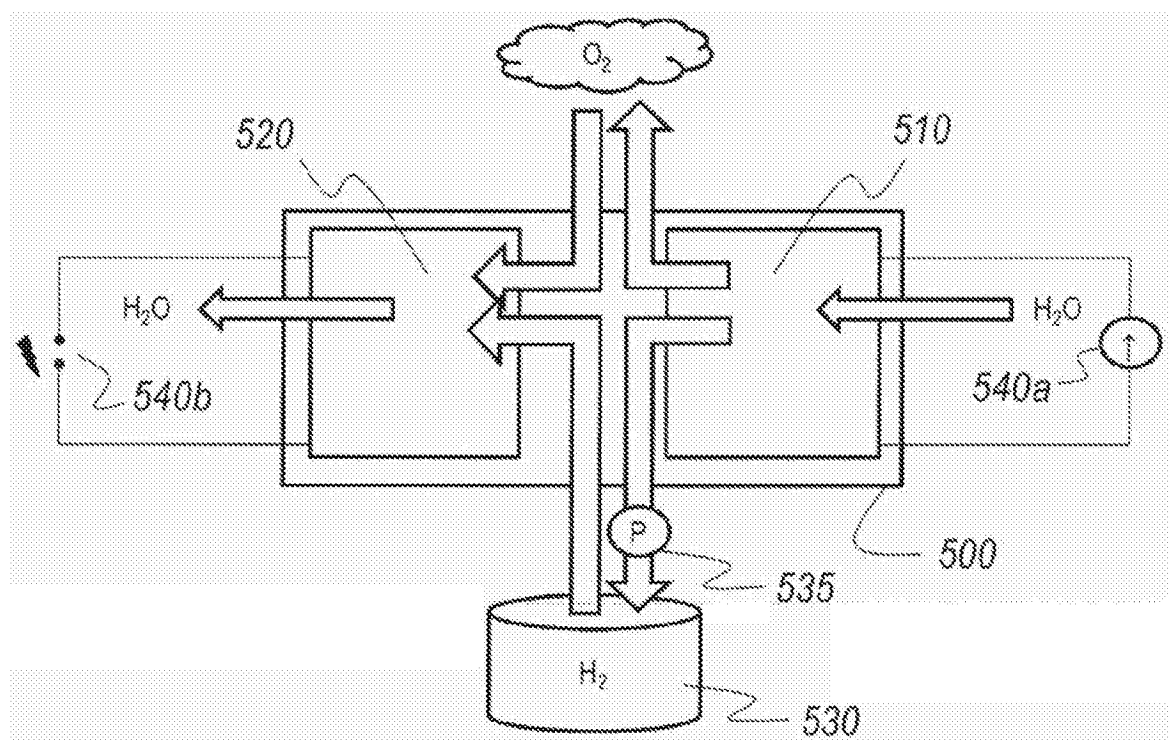


图5

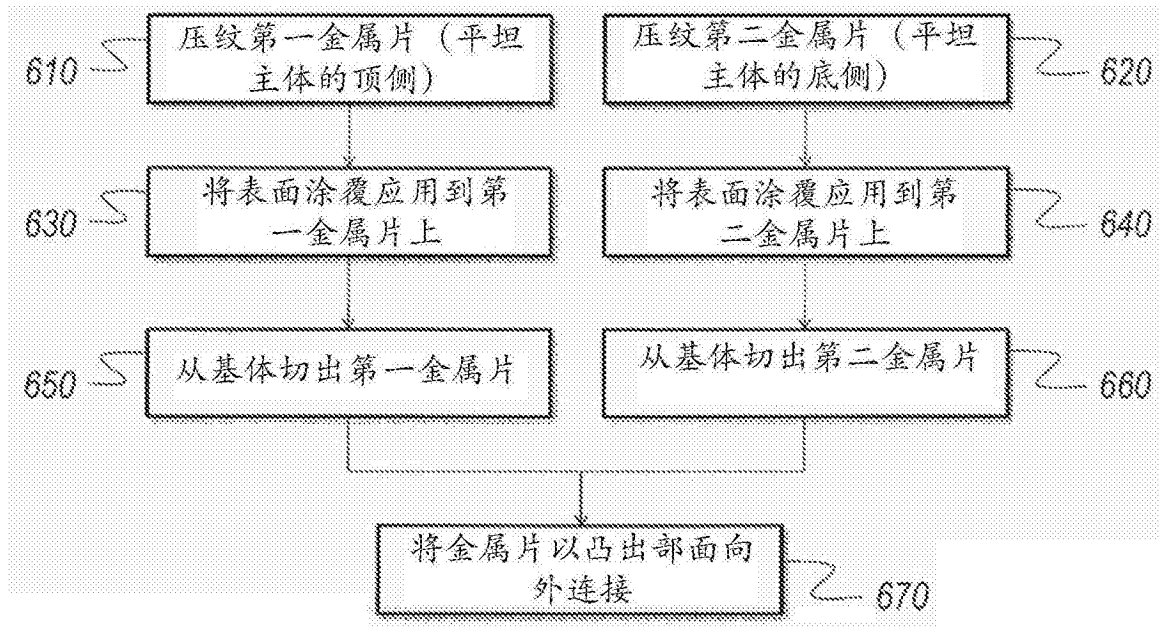


图6

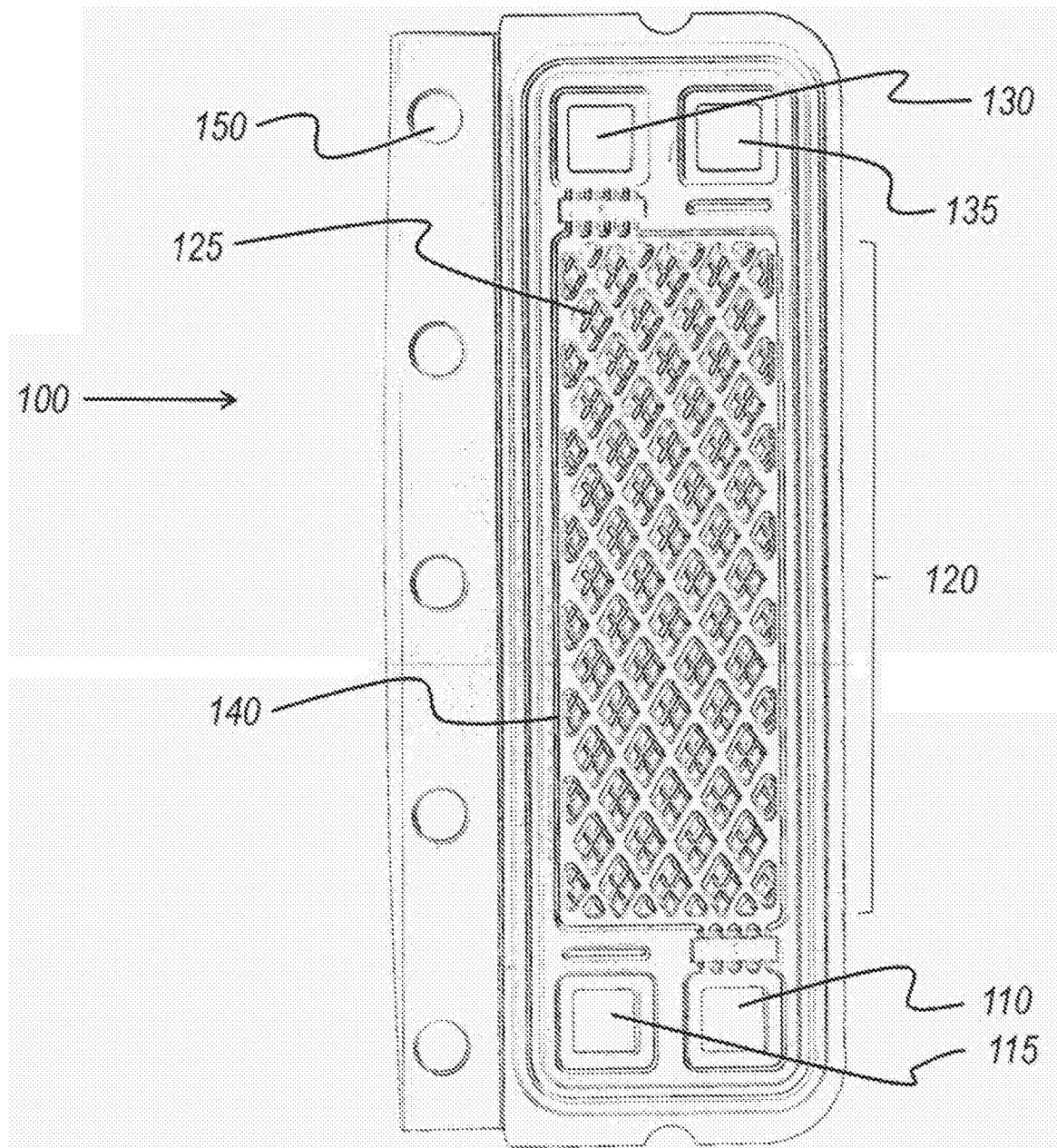


图7