

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480031041.1

[51] Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/08 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

C01B 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009年7月1日

[11] 授权公告号 CN 100508257C

[22] 申请日 2004.10.21

[21] 申请号 200480031041.1

[30] 优先权

[32] 2003.10.21 [33] NO [31] 20034702

[86] 国际申请 PCT/NO2004/000321 2004.10.21

[87] 国际公布 WO2005/038967 英 2005.4.28

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.21

[73] 专利权人 瑞沃特科技有限公司

地址 爱尔兰都柏林

[72] 发明人 特里夫·伯查特

[56] 参考文献

US6258482B1 2001.7.10

CN1426127A 2003.6.25

CN1128413A 1996.8.7

CN1277464A 2000.12.20

JP5-225975A 1993.9.3

审查员 熊跃

[74] 专利代理机构 北京安信方达知识产权代理有限公司

代理人 霍育栋 郑霞

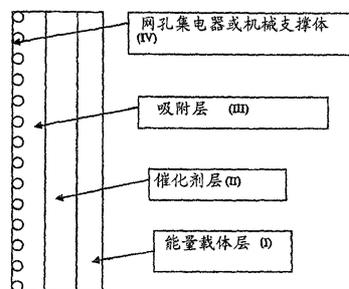
权利要求书4页 说明书18页 附图8页

[54] 发明名称

电极、其制造方法、金属-空气燃料电池和金属氢化物电池

[57] 摘要

本发明涉及一种阳极电极，其包括储氢材料/合金和高能量密度金属。另外，可以添加氢电催化剂以增大氢的反应速率。高能量密度金属选自 Al、Zn、Mg 和 Fe，或这些金属的组合。还描述了包括储氢合金和高能量密度金属的电极的一种制造方法。该方法包括将高能量密度金属粉末和/或储氢合金烧结或结合成至少一层薄片，接着压延或压制所述薄片形成电极。该阳极电极可以用在金属氢化物蓄电池和金属空气燃料电池中。



阐释了由使用具有不同特性的若干层薄片组装电极的可能方法

1. 一种使用在电化学电池中的电极, 所述电极包括储氢材料和高能量密度金属, 所述高能量密度金属选自 Al、Zn、Mg 和 Fe 中至少一种、或这些金属的任何一种合金, 其中通过一方式将所述储氢材料和所述高能量密度金属设置于所述电极中, 以使所述高能量密度金属能够作为所述电池中所述储氢材料和电解质反应时的氢源, 和/或所述高能量密度金属能够作为所述电池的阳极材料, 所述方式为:

所述高能量密度金属和/或所述储氢材料以与聚四氟乙烯和/或碳混合的形式存在于所述电极中, 和/或

所述高能量密度金属以第一层薄片的形式设置于所述电极中, 以及所述储氢材料以第二层薄片的形式设置于所述电极中。

2. 根据权利要求 1 所述的电极, 其中所述储氢材料是一种合金, 其选自稀土/混合稀土合金、锆合金、钛合金以及这些合金的混合物组成的组。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的电极, 其中所述储氢材料是选自 AB_5 、 AB_2 、 AB 和 A_2B 组成的组的金属氢化物, 其中 A 是 IIb 族金属、过渡金属、稀土金属或铜系金属, B 是过渡金属。

4. 根据权利要求 3 所述的电极, 其中:

AB_5 具有六方晶系或斜方晶系结构且是 $LaNi_5$ 或 $MmNi_5$, 其中 Mm 是镧系元素和其它稀土元素的组合;

AB_2 是具有莱夫斯(Laves)相结构的 $ZnMn_2$;

AB 是具有 CsCl 结构的 $TiFe$; 以及

A_2B 是具有复杂结构的 Ti_2Ni 。

5. 根据权利要求 1、2、4 中任一项所述的电极, 其还包括氢电催化剂。

6. 根据权利要求 5 所述的电极, 其中所述氢电催化剂是贵金属、Ni、Fe、Cr 或者包括这些金属中至少一种的合金。

7. 根据权利要求5所述的电极,其中所述氢电催化剂是沉积到具有高表面积的支持材料上的纯粉末形式。

8. 根据权利要求7所述的电极,其中所述具有高表面积的支持材料是活性碳或石墨。

9. 根据权利要求1、2、4、6、7、8中任一项所述的电极,其中所述高能量密度金属与所述储氢材料是一层薄片的形式。

10. 根据权利要求5所述的电极,所述高能量密度金属、所述储氢材料以及所述氢电催化剂是一层薄片的形式。

11. 根据权利要求5所述的电极,其中所述高能量密度金属和所述氢电催化剂是第一层薄片的形式,所述储氢材料是第二层薄片的形式。

12. 根据权利要求5所述的电极,其中所述高能量密度金属是第一层薄片的形式,所述储氢材料是第二层薄片的形式,所述氢电催化剂是第三层薄片的形式。

13. 根据权利要求9所述的电极,其中网孔集电器被压制或压延到所述薄片之一中。

14. 根据权利要求1、2、4、6、7、8、10、11、12、13中任一项所述的电极,其中所述高能量密度金属是固体板、颗粒或粉末的形式。

15. 根据权利要求1、2、4、6、7、8、10、11、12、13中任一项所述的电极,其中包括能量载体层、催化剂层和氢吸附层;以及网孔集电器和机械支撑体中之一或二者。

16. 一种储氢材料在电化学电池的电极中的用途,所述电极是根据权利要求1到15任一项所述的电极,所述储氢材料用于吸附所述电化学电池中所述高能量密度金属和电解质反应产生的氢。

17. 一种高能量密度金属在电化学电池的电极中的用途,所述电极是根据权利要求1到15任一项所述的电极,在所述高能量密度金属与电解质

反应时，所述高能量密度金属作为所述电化学电池中储氢材料的氢源。

18. 一种电化学电池中使用的根据权利要求1到15任一项所述的电极的制造方法，所述方法包括：

使用结合剂将高能量密度金属和储氢材料中至少一种烧结或成形为至少一层薄片；接着

压延或压制所述至少一层薄片形成所述电极。

19. 根据权利要求18所述的方法，其中所述电极的气孔率受作为结合剂的聚四氟乙烯控制。

20. 根据权利要求18或19所述的方法，其中粉末间的接触度靠加入碳增大。

21. 根据权利要求18或19所述的方法，其中集电器被压制或压延到至少一层所述薄片上。

22. 一种金属-空气燃料电池或金属氢化物电池，其包括根据权利要求1到15任一项所述的阳极电极。

23. 根据权利要求22所述的电池，其是镍-金属氢化物电池。

24. 一种在金属-空气燃料电池的电极中将储氢材料和高能量密度金属相结合来防止所述电极腐蚀的用途，所述高能量密度金属选自Al、Zn、Mg和Fe中至少一种、或这些金属的任何一种合金，所述相结合的方式是将所述高能量密度金属和/或所述储氢材料与聚四氟乙烯和/或碳混合的形式存在于所述电极中，和/或所述高能量密度金属以第一层薄片的形式设置于所述电极中，以及所述储氢材料以第二层薄片的形式设置于所述电极中。

25. 一种在镍-金属氢化物电池的电极中将高能量密度金属与储氢材料相结合以提供所述电池中自行充电的用途，所述高能量密度金属选自Al、Zn、Mg和Fe中至少一种、或这些金属的任何一种合金，所述相结合的方式

式是将所述高能量密度金属和/或所述储氢材料与聚四氟乙烯和/或碳混合的形式存在于所述电极中，和/或所述高能量密度金属以第一层薄片的形式设置于所述电极中，以及所述储氢材料以第二层薄片的形式设置于所述电极中。

26. 一种在镍-金属氢化物电池的电极中将高能量密度金属与储氢材料相结合来增大电池能量容量的用途，所述高能量密度金属选自 Al、Zn、Mg 和 Fe 中至少一种、或这些金属的任何一种合金，所述相结合的方式是将所述高能量密度金属和/或所述储氢材料与聚四氟乙烯和/或碳混合的形式存在于所述电极中，和/或所述高能量密度金属以第一层薄片的形式设置于所述电极中，以及所述储氢材料以第二层薄片的形式设置于所述电极中。

27. 一种在镍-金属氢化物电池的电极中将高能量密度金属与储氢材料相结合来增大电池峰值功率的用途，所述高能量密度金属选自 Al、Zn、Mg 和 Fe 中至少一种、或这些金属的任何一种合金，所述相结合的方式是将所述高能量密度金属和/或所述储氢材料与聚四氟乙烯和/或碳混合的形式存在于所述电极中，和/或所述高能量密度金属以第一层薄片的形式设置于所述电极中，以及所述储氢材料以第二层薄片的形式设置于所述电极中。

28. 一种高能量密度金属在镍-金属氢化物电池的电极中通过在分别含有高能量密度金属和金属氢化物的相互分开的层之间设置电偶来防止金属氢化物腐蚀的用途，所述高能量密度金属选自 Al、Zn、Mg 和 Fe 中至少一种、或这些金属的任何一种合金。

电极、其制造方法、金属-空气燃料电池和金属氢化物电池

技术领域

本发明涉及一种电化学电池中使用的电极。更具体地，是涉及一种对金属-空气燃料电池和金属氢化物蓄电池中铝(Al)、镁(Mg)、锌(Zn)和铁(Fe)等金属的腐蚀问题的解决办法。本发明也提供了一种在金属-空气燃料电池和 Ni/金属氢化物蓄电池系统中增大充电功率密度和峰值功率密度之间的能量容量的方法。

背景技术

传统燃料电池

制造出燃料电池是为了高效地将化学能转化成电能。与将化学能储存在电池系统内的蓄电池相比，制造出的燃料电池是由环境供给反应物。这导致了具有高的单位重量和体积的能量密度的能效系统。在大多数燃料电池中，阴极反应指来自空气中的氧气的还原反应。氢经常作为能量载体在阳极反应中被氧化。在大规模制造这种系统之前，氢的储存是要克服的主要问题之一。氢的单位重量和体积的能量密度低于传统的化石燃料。

在低于 150°C 的温度下，存在两种主要类型的燃料电池：

1. 在 PEM (质子交换膜) 燃料电池中，进行氧反应的和氢反应的电极沉积到全氟磺酸 (PFSA) 聚合物膜上(Nafion)。该膜有效地将两个反应分开并赋予了该系统在 70°C 以上时的高离子电导率。这些电极是薄层 (<20 μm)。通过使用沉积了贵金属催化剂的碳支撑体可获得高催化活性。

2. 在碱性燃料电池 (AFC) 中，电极由厚度为 300 - 1000 μm 的多孔层制得。氢的反应和氧的反应发生在该层的内部。具有高离子导电率的碱

性电解质将两个电极分开。制造该电极最普遍的方法是将多孔粉末和催化剂与聚四氟乙烯 (PTFE 或 Teflon) 混合。带有疏水性孔和亲水性孔的双孔结构形成了电极内传输液体和气体的通道。对阳极反应来说, 氢通过该结构中的气体通道进行传输。氢的反应发生在多孔结构内部分布的催化剂颗粒上。通常碳支撑体用于催化剂颗粒。该碳支撑体对氢的反应无催化活性。

已经提出了一些与氢的单位体积低能量密度问题相关的解决办法。一个可选择的方案是使用诸如甲醇的液体代替氢来进行阳极反应。在 PEM 燃料电池中使用甲醇已经获得了合适的氧化率。但是, 这种系统的使用寿命还不太令人满意。这主要是由于甲醇穿过膜后会发生变化。甲醇扩散穿过膜并在阴极反应, 产生了毒化催化剂的 CO。为了克服这个问题, 可以用水稀释甲醇。然而, 这会降低该系统的能量容量。

金属-空气燃料电池

一个可选择的方案是使用金属作为能量载体。诸如锌(Zn)、铝(Al)、镁(Mg)、或铁(Fe)的之类的金属具有高的单位重量和体积的能量密度。例如, Zn 的理论能量密度是 1310Wh/kg ($\Delta E_{\text{Zn-空气}} = 1.6\text{V}$), 而对 Al 而言, 该值高达 8194Wh/kg ($\Delta E_{\text{Al-空气}} = 2.75\text{V}$)。另外, 金属用作阳极材料能够使该燃料电池系统可再次充电。

在金属-空气燃料电池中, 空气电极通常用作阴极。它由碳粉和作为结合剂的 PTFE 制造, 从而形成了多孔结构, 这使得其可以按照与上述碱性电池中相同的方式传输液体和气体。挪威专利申请 20033110 中描述了制造空气电极的一种方法, 该专利与本申请属于相同的申请人。碱性溶液或聚合物通常将空气电极与金属电极分开。碱性溶液的使用为氧的反应带来了高动力的优势。但是, 可以使用其它溶液(如盐水), 这增大了氧反应的过电势从而降低了该系统的导电效率。

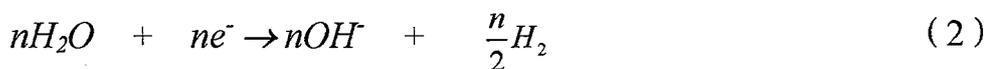
不同于碱性燃料电池，金属-空气燃料电池中使用金属电极代替氢电极作为阳极。因此所有的能量都储存在该系统内且并不必需将氢传输进阳极的气体通道。金属电极可以是固体板电极、烧结的多孔电极、金属和氧化物的烧结混合物、或者粉末或颗粒电极。电极的结构和设计主要取决于期望其应用的场合。电极稍微多孔是有利的，因为通过溶解金属形成的金属氧化物通常比纯金属的密度低。

诸如 Zn、Al、Mg、或 Fe 之类的金属，因其能量密度高，所以是良好的候选物。如果需要可再充电系统，必须采取多种预先措施以确保金属的树枝状生长不会由于连接了空气电极而使燃料电池短路。电解液中的添加剂能减少树枝状生长。另外，金属可以制成合金以减少树枝状生长。

金属-空气系统面临的一个主要问题是在析氢条件下，金属的溶解不可控制。电解质（通常是碱性溶液）在腐蚀反应中会溶解金属。在开路电压下储存该电极时会发生此反应，对某些金属来说，当使用在金属-空气系统中时也会发生此反应。腐蚀反应的速率决定了该系统中电流效率的损失。为了降低腐蚀，已经试图利用铅(Pb)、汞(Hg)、锡(Sn)来使材料（Zn、Al、Mg、Fe）合金化。已知这些元素会增大氢反应的过电势。一个可选择的方案是向电解液中加入腐蚀抑制剂。到目前为止，这些解决办法还没有获得令人满意的效果，对具有高能量密度的金属（Al 和 Mg）来说尤其如此。

金属-空气燃料电池中金属的腐蚀被认为是这种燃料电池还未能投放市场的主要原因。对金属而言，腐蚀导致了其能量会随时间降低。这是由于析氢条件下的金属溶解。

在析氢反应中，金属的腐蚀按照下列等式进行：



其中 n 由所使用的金属 (M) 决定。

这给出了以下腐蚀的总反应：



如等式 3 所示,单位金属当量的析氢量由金属决定。例如溶解 1mol Zn,就析出 1mol 氢。而对 Al 来说,溶解 1mol Al,会析出 1.5mol 氢。

析氢速率可以从氢反应的可逆电势看出。在碱性溶液中,氢反应(等式 2)的可逆电势是 $-0.828V$ 。当阳极反应发生金属的溶解,阴极反应进行析氢时,开路电势指金属表面的电势。对析氢来说,开路电势和可逆电势之间的电势差决定了阴极反应的析氢速率。

如果该电势差大(如对 Al 和 Mg),则析氢速率高,甚至电极处于阳极极化时也会发生析氢反应。如果电势差小(如对 Zn),开路条件下析氢速率低,若在阳极极化条件下,析氢反应几乎不发生。

对金属-空气燃料电池而言,这意味着当电极被储存时,若使用可产生高电势差的金属(Al、Mg),析氢速率就会高,以及当使用燃料电池时,析氢反应也很明显。如等式 3 所示,析氢速率与金属的溶解速率成比例,而金属的溶解速率又与金属-空气燃料电池的容量损失成比例。因此,为了利用诸如 Al、Mg 之类的高能量密度材料,必须找到一种解决能量损失问题的办法。对具有较低析氢速率的材料来说,如 Zn 和 Fe,如果要求储存时间长,也需要一种解决办法。

Ni/金属氢化物蓄电池

从上面的描述中可以看出,金属-空气电池与蓄电池和燃料电池非常类似。空气电极是典型的燃料电池电极,而金属电极是典型的蓄电池电极。

Ni/金属氢化物蓄电池由金属氢化物阳极和氧化镍阴极组成。该系统的能量容量来自金属氢化物合金中吸附的氢。当电池在使用中时,氢会扩散到表面并进行反应以产生电能。氧化镍则在阴极被还原。碱性电解质将两

个电极分开。为了加快反应速率和缩短扩散通道，金属氢化物电极制成压制的粉末小块。为了使颗粒间高度接触并获得高表面动力的氢反应已经进行了大量的工作。需要进行多次充电再充电循环以去除金属氢化物表面的氧化物，由此活化该材料。能量容量受限于金属氢化物内部的氢含量。最大负载受从电解质主体进入金属氢化物表面的氢的扩散率所限制。

在金属-空气燃料电池的开发中，由于腐蚀反应造成的析氢条件下的金属溶解一直是主要的问题。使用 Al、Mg 之类的金属时，此问题特别严重，使用 Zn 和 Fe 时，也存在此类问题。使用金属粉末电极（以减少阳极反应的压力降）的金属-空气电极尤其如此，因为其暴露的表面积大，所以腐蚀速率高。

为了解决此问题，两种主要的方法已经得到采用：

1. 已经向电解质中加入腐蚀抑制剂以抑制氢的反应。
2. 已经将金属与能增大氢反应过电势的元素进行合金化。

美国专利 US5,795,669 中显示了一种改进用于燃料电池的电极材料的尝试，其公开了混合的电极材料，其包括两种催化剂材料。一种催化剂是活性气相催化剂，另一种含有活性电化学催化剂。

美国专利 US6,447,942 显示了金属储存材料作为碱性燃料电池阳极以及可逆燃料电池的水电解单元。这种材料对氢反应具有高催化特性。另外，还显示了氢的储存使得该系统立即启动。缺点 is 任何氢化物成形剂的传统活化方法可以在压力条件下，通过反复进行氢的吸附和解吸附来实现。如果设计的电池经不住高温或高压，就不能实现活化。

美国专利申请号 No.2002/0064709 中提出了一种解决上述提到的压力问题的办法。通过向金属氢化物合金的混合物中加入化学氢化物（如硼氢化钠、氢化钠、氢化锂等），计划由来自化学氢化物溶解的氢的形成，预先给储氢材料充电，这增大了孔隙率和增强了储氢合金的腐蚀防护。在该

专利中仅描述了化学氢化物作为氢形成材料，而且化学氢化物材料的使用限于上述提及的作用。

美国专利 US6,492,065 中制造了一种复合材料。该复合材料由储氢合金和电催化剂材料组成。介绍了一种增大氢反应速率的催化剂活性材料。另外，介绍了储氢材料。因而氢能够在燃料电池阳极内被储存或以高速率进行反应。这赋予了立即启动的优势以及从诸如再生制动的方法中收回能量的可能性。

从上述专利中可以看出，它们试图改进燃料电池的氢电极。加入储氢材料以允许燃料电池的快速启动，加入化学氢化物以活化储氢材料。

美国专利 US6,258,482 中，蓄电池阳极由储氢合金粉末制造，其包括靠金属层结合到一起的储氢合金颗粒的附聚。建议用 Fe 和 Zn 之类的金属作为金属层。

在上述美国专利中，目的是能够使用颗粒尺寸小的储氢合金。这会增大初始放电容量以及增加这种储氢合金电极的碱性蓄电池的循环充放电使用次数。为了使用小颗粒的金属氢化物，必须阻止氧化物膜的形成。在美国专利中，其要求保护通过金属膜如 Fe、Zn 或其它金属膜覆盖住储氢合金的表面会阻止氧化和降低接触阻力。此美国专利的目的是能够在金属氢化物颗粒上形成金属表面层，并结合颗粒以降低接触阻力。

美国专利并不涉及 Fe、Zn 或其它金属在碱性环境中析氢反应的条件能够溶解的事实。使用这些金属作为电极内的氢源不是美国专利的目的。

发明概述

本发明中，在电极结构中加入金属颗粒或分离的金属层是为了利用 Al、Mg、Zn、Fe 之类的高能量密度的金属作为金属氢化物储存和氢表面氧化中的氢源。这会利用高能量密度金属腐蚀过程中生成的氢，而且能够在

蓄电池系统的充电过程中储氢。此外，本发明的一个实施方案是高能量密度金属单独作为电池阳极。

在本发明中，腐蚀指高能量密度金属（Al、Mg、Zn、Fe）溶解成溶解离子或氧化物。由于强碱性电解质，高能量密度金属会在析氢条件下腐蚀。当在蓄电池中（在阳极极化条件下）使用高能量密度金属时，由于施加的阳极电势，金属会溶解。将会观察到较低的析氢速率。

本发明提供了一种解决上述腐蚀问题的新办法。本发明基于一个事实，即腐蚀反应中仅有部分能量以热能的形式损失，大部分能量仍以氢形式存在。

本发明还涉及一种储存能量和将该能量转化成电能的方法。具有吸附氢能力的金属能够用来储存腐蚀反应产生的氢，用于氢反应的催化剂材料能够用来增大氢氧化化的反应速率。另外，为了解决金属-空气燃料电池中金属的腐蚀问题，本发明还用作金属氢化物型蓄电池（如Ni/金属氢化物蓄电池）的阳极。储氢材料用在这样的蓄电池中。储氢材料和/或电催化剂以及Al、Mg、Zn、Fe的混合物能够代替纯的储氢材料用作此类蓄电池中的阳极。Al、Mg、Zn、Fe的加入将会增加金属氢化物电池的使用寿命和峰值功率容量。

在本文中，高能量密度金属是与氧反应生成氧化物的金属（如在选定的环境中腐蚀的金属）。

本发明的目的可以通过将储氢合金和氢电催化剂与Al、Mg、Zn、Fe这样的金属进行混合或烧结来实现。由Al、Mg、Zn、Fe产生的氢随后在电催化剂上反应以产生电能。如果不使用金属-空气电池，则可以将氢储存在储氢材料中。

本发明的第一个方面提供了一种使用在电化学电池中的电极，该电极包括储氢材料和高能量密度金属，其中所述储氢材料和所述高能量密度

金属被设置于所述电极中,以使所述高能量密度金属能够作为所述电池中所述储氢材料和电解质反应时的氢源,和/或所述高能量密度金属能够作为所述电池的阳极材料。在一个实施方案中,所述高能量密度金属是 Al、Zn、Mg 和 Fe 中的至少一种,或这些金属中的任何一种合金。高能量密度金属也可以与 PTFE 或石墨混合,或者与这两种一起混合。石墨能增加电极的导电率。储氢材料可以是一种合金,选自稀土/混合稀土合金 (misch alloy)、锆合金、钛合金以及这些合金的混合物,也可以与 PTFE 和/或碳混合。更具体地,储氢材料可以是选自 AB_5 、 AB_2 、 AB 和 A_2B 的金属氢化物,其中 A 是 IIb 族金属、过渡金属、稀土金属或镧系金属, B 是过渡金属。此外, AB_5 (六方晶系或斜方晶系结构) 是 $LaNi_5$ 或 $MmNi_5$, 其中 Mm 是镧和其它稀土元素的结合, AB_2 是具有莱夫斯(laves)相结构的 $ZnMn_2$, AB 是具有 CsCl 结构的 $TiFe$ 以及 A_2B 是具有复合结构的 Ti_2Ni 。该电极也可以包括氢电催化剂,其中氢电催化剂可以是贵金属(如铂(Pt)或钯(Pd))、或镍(Ni)、铁(Fe)或铬(Cr)或者包括金属铂(Pt)、钯(Pd)、镍(Ni)、铁(Fe)、或铬(Cr)中至少一种的合金。在另一个实施方案中,氢电催化剂是沉积到具有高表面积的支持材料,如活性碳或石墨上的纯粉末。

在本发明又一个实施方案中,高能量密度金属和储氢合金形成一层薄片。在本发明另一个实施方案中,高能量密度金属、储氢合金以及电催化剂形成一层薄片。该电极也可能制成两层薄片,其中高能量密度金属形成第一层薄片以及所述储氢合金形成第二层薄片,或者高能量密度金属和电催化剂形成第一层薄片,储氢合金形成第二层薄片。如果高能量密度金属形成第一层薄片,储氢合金形成第二层薄片,电催化剂形成第三层薄片,那么就得到了三层电极。

网孔集电器可以压制或压延到其中一层薄片。高能量密度金属可

以由固体板、颗粒或粉末制得。进一步，高能量密度金属可以与 PTFE (Teflon) 和/或石墨混合。而且，储氢材料可以由固体板、颗粒或粉末与 PTFE (Teflon) 或石墨混合制得。电极层可以作为能量载体层、催化剂层、吸附层和网孔集电器或机械支撑体。

本发明的第二个方面提供了一种电化学电池中使用的电极的制造方法，所述电极包括储氢合金和高能量密度金属，所述方法包括使用结合剂将高能量密度金属粉末和/或储氢合金烧结或成形为至少一层薄片，接着压延或压制所述薄片形成电极。孔隙率可由作为结合剂的 PTFE 来控制。可以靠加入碳来增大颗粒间的接触度。在另一个实施方案中，集电器可以被压制或压延到所述薄片上。

本发明的第三个方面提供了一种金属-空气燃料电池，其包括依据上述的阳极电极。本发明的第四个方面提供了一种金属氢化物电池，其包括上述阳极电极。

本发明的第五个方面提供了将高能量密度金属与储氢材料结合使用来预防金属-空气燃料电池的腐蚀。本发明的第六个方面提供了将高能量密度金属与储氢材料结合使用以提供 Ni-金属氢化物蓄电池的自充电。本发明的第七个方面在 Ni-金属氢化物蓄电池的电极中将高能量密度金属与储氢材料结合使用增大了能量容量。本发明的另一个方面在 Ni-金属氢化物电池中使用高能量密度金属以增大峰值功率。另外，本发明的第九个方面提供了在 Ni-金属氢化物电池中使用 Al、Zn、Mg 或 Fe 这类高能量密度金属以预防金属氢化物的腐蚀。进一步，本发明的第十个方面提供了在电化学电池的电极中使用储氢材料，其中电极还包含高能量密度金属，用于吸附电池中高能量密度金属与电解质反应产生的氢。进一步，本发明的第十一个方面提供了在电化学电池的电极中使用高能量密度金属，其中电极包含储氢材料，电池中高能量密度金属和电解质反应时，作为储氢材料的氢

源。

根据发明人的了解，仅有少数专利提到过把材料结合在一起使用用于燃料电池电极的多种特性。这些都已在上文提到过。目前为止还没有报道过在金属-空气燃料电池的金属电极内使用储氢材料和电催化剂。而将储氢材料用于碱性燃料电池（AFC）的氢电极和利用化学氢化物反应生成氢则是已知的。然而，这些电极在许多方面不同于这里描述的金属电极。现有技术中的电极可以使碱性燃料电池快速启动。也已经提出使用添加剂（金属氢化物）可能会使燃料电池反向并使它用于水电解。AFC阳极的形成利用了多孔电极的制造方法以保证充分传输来自环境的气体。这不同于本发明，因为在本发明中的金属-空气燃料电池中电极不与环境相互作用。先前提到的专利中，特制用于氢的快速吸附和解吸附的储氢材料以增大碱性燃料电池的动态行为。

先前提到的所有专利必须从环境供给氢气以便实现功能，因而受到限制。没有专利涉及过利用 Al、Zn、Mg 或 Fe 之类的高能量密度金属来将能量储存在该系统中，以及由于此类金属的腐蚀释放能量。

本发明中，储氢材料和/或电催化剂与 Al、Zn、Mg 或 Fe 之类的金属一起使用。这样做是为了增大该金属的电效率。这样的金属也可以与储氢材料一起用作 Ni/金属氢化物蓄电池的阳极。这会增大该系统的能量容量和用于该蓄电池的峰值负载。

本发明由附带的权利要求界定。

附图简述

下面将描述本发明的实施方案，其中

图 1 阐释了根据本发明实施方案的可能的电极组装方法，通过使用具

有不同特性的若干层薄片；

图 2 显示了根据本发明实施方案的两层电极，其包括第一层内的氢吸附剂（金属氢化物）和电催化剂，另一层的能量载体（高能量密度金属）；

图 3 阐释了使用在镍 - 金属氢化物蓄电池中的根据本发明实施方案的电极；

图 4 阐释了使用在金属 - 空气燃料电池中的根据本发明实施方案的电极；

图 5 显示了根据本发明实施方案的电极中，金属氢化物和高能量密度金属之间的电偶中连接的电阻器；

图 6 显示了在 20°C，电解质为 6.6M KOH，由 20wt%Mg 与含有和不含有 1wt% Pt 催化剂和 15wt% PTFE 的 65wt% 碳相混合制得的根据本发明实施方案的电极在阳极极化（+100mV）下的电流密度。

图 7 显示了由 20wt%Zn，含有和不含有 1wt%Pt 催化剂和 15wt%PTFE 的 65wt%碳支撑体制得的根据本发明实施方案的电极的极化扫描。

图 8 显示了在 20°C，电解质为 6.6M KOH，具有碳支撑体上 1wt% Pt 催化剂的束缚 PTFE 的碳电极上氢的氧化速率。

图 9 显示了含有沉积到 Al 和碳孔成形剂上的 Ni - P 合金的根据本发明实施方案的电极在 6.6M KOH 电解质中，+100Mv 过电势下的氢的氧化。

详细描述

本发明的实施方案中，能量密集金属与储氢材料（就像用于 Ni/金属氢化物电池中的一样）和电催化剂材料结合使用。这能够使能量密集金属腐蚀产生的氢被储存在金属氢化物材料中或在电催化剂上进行电化学反应。这样，由于能量载体（Al、Mg、Zn 或 Fe）的腐蚀造成的能量损失可

降到最低，并可以增大金属氢化物电池的能量密度。

图 1 显示了根据本发明的电极的实施方案。该电极由四层组成：能量载体层 (I) (Zn、Al、Mg 或 Fe)、催化剂层 (II) (带有或不带有支撑材料的多孔电催化剂) 以及吸附层 (III) (储氢材料)。这些层被制成薄片并压制在一起。网孔集电器 (IV) 可以被压制或压延到一层薄片或全部薄片中。但是具有较少层的其它实施方案也是可能的，这将在后面解释。

该电极可采用好几种方法制造。最好的方法基于使用金属粉末，将金属粉末与结合剂烧结或成形为薄片，通过使用 PTFE 作为结合剂来控制该薄片的孔隙率。为了增加颗粒间的接触度，可以加入碳。该电极也可以通过压延或压制的方法制造。图 1 显示了根据本发明实施方案的电极的组装方法。在图 1 中，能量载体层 (I) (Zn、Al、Mg 或 Fe)、催化剂层 (II) (带有或不带有支撑材料的多孔电催化剂) 以及吸附层 (III) (储氢材料) 由压制在一起的薄片来制备。网孔集电器 (IV) 可以被压制或压延到一层薄片或全部薄片中。氢 (由能量载体的腐蚀产生) 会扩散进储氢层内或在电催化剂层上反应。也可能仅使用一层或两层薄片。这通过将能量载体与储氢材料混合进一层或者将储氢材料与电催化剂混合进一层或者将电催化剂与能量载体混合进一层或者将所有的组分混合进一层 (图示在图 2) 来完成。这些可能的方法中的一些将会通过下面给出的例子进一步说明。

图 2 显示了本发明的实施方案。在图 2 中，该电极有两层，氢吸附剂 (金属氢化物) 和电催化剂制备成一层而能量载体 (高能量密度金属，如 Zn、Al、Fe 或 Mg) 制备成另一层。在一可替代实施方案中，能量载体 (高能量密度金属，如 Zn、Al、Fe 或 Mg) 与氢吸附剂 (金属氢化物) 和电催化剂被制备成一层。

使用相互分开的三层的优势是可以更好的控制各层薄片上进行的反应。另一方面，通过将一种以上的材料混合进同一层薄片中可以使扩散通

道变得较短以及增大各粉末间的相互作用。另一个优势是通过采用较少的混合和压延步骤可以使制造方法简便。

前面提到的用作金属-空气燃料电池的能量载体是诸如 Zn、Al、Mg 或 Fe 之类的金属。可以使用现有的大量储氢材料。形成金属氢化物的金属间化合物合金主要分为 AB_5 、 AB_2 、AB 和 A_2B ，其中 A 是 IIb 族金属、过渡金属、稀土金属或铜系金属，B 是过渡金属。 AB_5 （六方晶或斜方晶结构）的一个例子是 $LaNi_5$ 或 $MmNi_5$ ，其中 Mm 或混合稀土金属是镧系元素和其它稀土元素的结合。 AB_2 的一个例子是具有莱夫斯（Laves）相结构的 $ZnMn_2$ ，AB 的一个例子是具有 CsCl 结构的 TiFe 以及 A_2B 的一个例子是具有复合结构的 Ti_2Ni 。

为了催化氢的氧化，可以使用诸如铂（Pt）或钯（Pa）之类的贵金属。它们呈纯粉末的形式或以沉积到具有高表面积的支持材料如活性碳或石墨上。价格稍微便宜一点的镍（Ni）、铁（Fe）、铬（Cr）也可以用来催化氢的氧化。为了增大催化活性，它们能够以具有高表面积的粉末形式存在。一个替代的方案是将它们沉积到支持材料上。为了增大催化活性，可以使用 Ni、Cr、Fe 的无定形合金。为了得到这样的合金，将 Ni、Cr、Fe 与硫（S）、硼（B）或磷（P）共同进行电化学沉积或化学沉积。这样的合金也能吸附氢，可以作为储氢材料。上述金属氢化物材料已经显示了对氢反应的高催化活性，可以作为储氢材料和电催化剂的结合。

另一种可行性是将电催化剂沉积到储氢合金上或者将电催化剂沉积到能量载体（Zn、Al、Mg 或 Fe）上。最后一种可行性是将带有或不带电催化剂的储氢合金沉积到能量载体上。

由高密度金属制造的固体板或颗粒能够制成相分开的薄片。该薄片可与金属氢化物薄片或电催化剂薄片或金属氢化物和电催化剂组合体的薄片相结合。图 2 显示了利用粉末作为能量载体材料的这种结构。在这

种结构中，粉末可以被固体板或颗粒代替。

图 4 显示了根据本发明的用于金属 - 空气燃料电池中的电极。根据本发明的电极用作阳极，还原来自空气中的氧的空气电极作为阴极。碱性电解质将两个电极分开。在阴极上，来自空气中的氧扩散进多孔电极内。部分电解质从相对侧流入该结构中。在该阴极内形成了三相界面。高表面积能够使氧的反应速率高。在阳极上，发生金属和/或氢的氧化。当阳极和阴极相连接后，电流就会流经该系统。

根据本发明电极的另一个应用之处是用在如图 3 所示的金属氢化物蓄电池（诸如 Ni-金属氢化物蓄电池）中。图 3 中，根据本发明的电极作为阳极，而镍电极作为阴极。碱性电解质将两个电极分开。为了防止电池短路，在电极之间设置隔膜。

如下面的实例所示，可以将金属（Zn、Al、Mg 或 Fe）与储氢材料混合。用储氢材料和能量载体材料（Al、Mg、Fe 或 Zn）的混合物取代纯储氢材料，这样蓄电池可以自行充电。能量载体金属（Zn、Al、Mg 或 Fe）的溶解会缓慢产生氢。由 Zn、Al、Mg 或 Fe 的腐蚀形成的氢随后扩散进金属氢化物储存材料中以及给该系统充电。这将显著延长该系统的使用寿命。

能量载体的溶解和氢的吸附 - 解吸附反应是可逆的，这样电池可以再次充电。此外，当能量载体的溶解具有低的极化损失且无扩散限制时，Ni/金属氢化物蓄电池中使用能量载体材料的结果会增大峰值功率。

另外的优势在于可以在诸如 Zn、Al、Mg 或 Fe 的金属和诸如镍基储存合金的较不易腐蚀的金属之间形成电偶。这会造成较不易腐蚀的金属的阴极极化并减轻氢的吸附和解吸附。电偶另外的益处是其能降低储氢合金的腐蚀速率从而延长 Ni/金属氢化物蓄电池的使用寿命。如果能量载体材料（Al、Zn、Mg 或 Fe）和储氢合金被分成两层薄片，可以在这些材料的

电偶之间引入电阻器。这对降低储氢合金的过电势并由此减轻该合金上的析氢是有利的。这显示在图 5 中。

实施例

实施例 1

在下面的实施例中阐释了向金属电极中加入电催化剂的作用。其显示出由于金属腐蚀反应产生的氢会发生氧化，因而电催化剂将会增大总的电流密度。

粉末电极通过使用金属粉末，如 Zn、Al、Mg 或 Fe，带有和不带有催化剂支撑体和 PTFE 的碳粉来制造。该电极将通过在 20000rpm 的高速粉磨机中混合粉末来制造。这会产生团块。团块通过使用碳氢化合物溶剂将形成粘土。该粘土被压延成电极。Ni 网孔被压延成作为集电器的电极。金属 (Zn、Mg、Al、Fe) 含量可以从 5 到 95wt% 变化。至少加入 5wt% 的 PTFE 以将电极结合在一起。

图 6 显示了 Pt 催化剂上氢的氧化速率和 Mg 溶解的溶解电流。该图显示了在 20°C，6.6M KOH 电解质中，由 20wt%Mg 与 65wt%碳和 15wt%PTFE 相混合制得的电极在阳极极化 (+100mV) 下，电流密度 $i[\text{A}/\text{cm}^2]$ 是时间 $T[\text{s}]$ 的函数。制备了两个电极，一个是碳支撑体上带铂 (Pt) 催化剂，另一个是碳支撑体上不带铂催化剂。对碳支撑体上带铂的样品来说，沉积到碳上的 Pt 量是 1wt%。

在该实施例中，高能量密度金属 (Mg) 和催化剂 (碳支撑体上的 Pt) 被制备成一层。其目的是确定催化剂对于因 Mg 溶解产生的氢的作用。这可以通过将碳支撑体上含有 Pt 催化剂的电极与不含 Pt 的电极进行比较而得知。

对不含催化剂的样品来说，电流仅由于 Mg 的溶解。对具有附加的

Pt 催化剂的样品来说,观察到了其对电流的额外贡献。此电流是由于催化剂上氢的氧化。

对氢的氧化来说,观察到了电流密度随着时间降低。这是由于施加的阳极电势。阳极极化降低了由 Mg 的溶解产生氢的速率,因而还降低了用于氧化的氢的量。

此试验清楚的阐释了向金属-空气燃料电池中的金属电极中加入电催化剂的好处,因为这能增加由于金属的腐蚀或阳极溶解产生的氢的氧化形成的电流。

图 7 显示了极化扫描,其中对与上述 Mg 电极制造方法相同的两个 Zn 电极来说,电流密度 $i[\text{A}/\text{cm}^2]$ 显示为时间 $T[\text{s}]$ 的函数。再次把一个电极制造为含有 Pt 催化剂,另一个制造为不含 Pt 催化剂。从阳极极化扫描中可以清楚地看到由于 Pt 催化剂的加入,氧化速率明显增大,同时对金属来说,析氢率较小。图 7 中的电极由 20wt%Zn、65wt%碳支撑体和 15wt%PTFE 制得。电解质是 20°C 下的 6.6M KOH。而且对这些电极来说,一个电极制造为带有沉积到碳支撑体上的 1wt%Pt,一个制造为带有纯碳支撑体。

实施例 2

如图 1 和图 2 所示,通过将具有不同组合物的若干层相连接制备电极。下面的例子显示在纯能量载体金属层上形成的氢会扩散进入纯催化剂层,从而被氧化,给电流带来额外的增值。

制备相分开的两层,然后将它们一起压延使之相结合。一层采用高能量密度金属制备,另一层是碳层。两层均按照上述成团和压延粉末的方式制备。金属电极中无催化剂或碳,仅有 PTFE 和诸如 Al、Zn、Mg 和 Fe 之类的金属或这些金属的组合。利用 15wt%PTFE 和 85wt%碳来制造碳电极。1wt%Pt 沉积到碳支撑体上。

如果在某一层中使用碳,则会得到多孔结构。这使氢有可能快速扩散进该层中。碳支撑体上的催化剂(Pt)能够使氢氧化。

这两层被组装并压制在一起。为了避免层与层之间电接触,在这两层之间设置了多孔聚丙烯薄片。打孔的聚丙烯薄片不阻止气体扩散。这样,可以单独测量这两层的电流-电势关系。

图8显示了对不同Zn含量的金属电极来说,有Pt催化剂的碳层上的阳极电流密度 $i[A/cm^2]$ 是施加电压 E 的函数。图8显示了 $20^\circ C$ 下 $6.6M KOH$ 中这一层的氢的氧化速率。Zn腐蚀形成的氢扩散进入碳层并在Pt催化剂上反应。Zn层中Zn的含量从0到100wt%变化;图8显示了Zn为0%、80%、95%、100%时的图。对100%的Zn样品来说,使用纯Zn板。

可以看出,发生了限制碳电极上的阳极反应的扩散。这是由于Zn电极上产生的氢扩散进入碳电极并在催化剂上反应。由于降低了Zn电极上PTFE的含量,从Zn电极上产生的氢得到增加。如图8所示碳电极上限制氢的氧化反应的扩散随着氢生成量的增加而增加。

此例子清楚的显示了诸如Al、Mg、Zn和Fe之类的金属的有害的腐蚀产生的氢可以在带有催化剂的相分开的碳层上被利用。催化剂层的使用带来了增大高能量密度金属的电效率的优势。这样,金属溶解造成的能量损失被最小化。

实施例3

下面的实施例显示了金属腐蚀产生的氢可以存储在储氢金属中并在储存金属的表面进行反应。

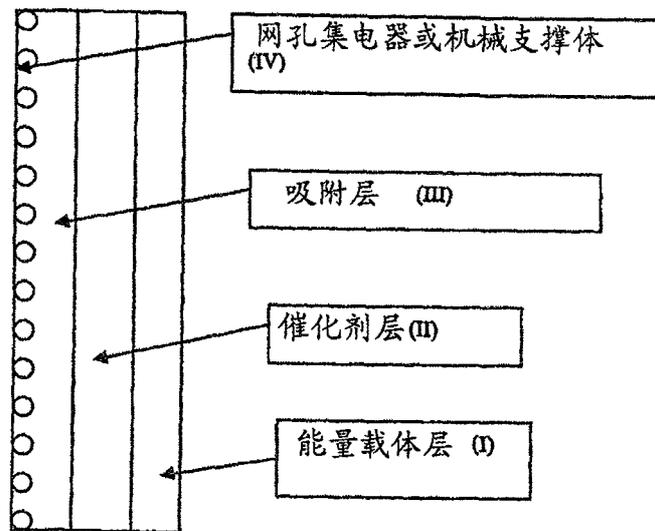
电极由Al、Fe、Zn或Mg金属粉末、带或不带催化剂的碳和PTFE制造。具有储氢能力的Ni合金沉积到金属粉末上。这要么采用Ni-P电化学沉积法要么采用Ni-P化学沉积法来实现。按照上面的描述将粉末成团和压延。

图 9 显示了根据本发明实施方案的含有沉积到 Al 和碳孔成形剂上的 Ni-P 合金的电极在 +100mV 过电势下、6.6M KOH 中的氢的氧化。Al 腐蚀产生了氢。氢又被吸附进合金。随着阳极极化, 吸附的氢在表面反应。当由 Al 薄片的腐蚀形成的额外的氢连接到电极后, 电流会增大。

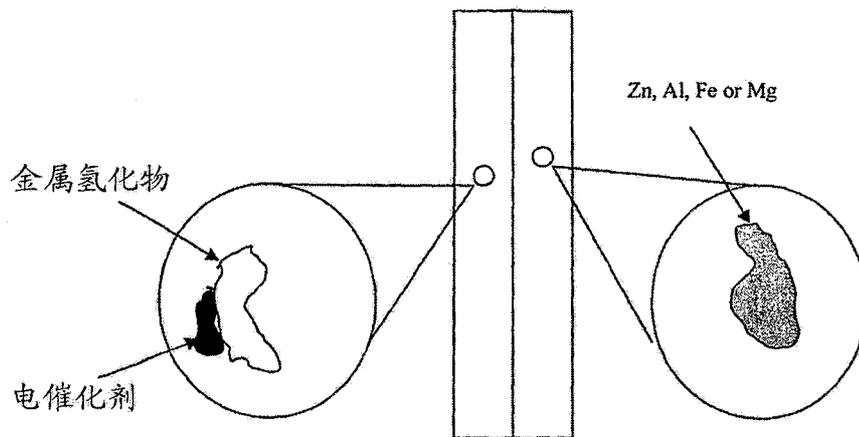
图 9 显示 100mV 阳极过电势下的电流密度 $i[\text{A}/\text{cm}^2]$ 是时间 $T[\text{s}]$ 的函数。当腐蚀已经溶解了全部 Al 后, 开始测量电流。最低的电流密度曲线显示了在 Al 的溶解过程中, 已经被储存在 Ni-P 合金中的氢发生氧化。最高的电流密度曲线显示了当 Al 附加层被溶解后, 氢扩散进电极中并在 Ni-P 合金的催化剂表面进行反应而进行氢的氧化。

该实施例阐释了在金属溶解过程中, 由金属腐蚀产生的氢能够被储存在储氢合金中, 在阳极过电势下, 氢会在储氢合金的表面进行反应。这样, 通过把作为氢的能量储存在金属氢化物中, 可以将高能量密度金属溶解造成的电能容量的损失降到最低。利用该氢反应的催化剂可以有效地将此氢转化成电能。

虽然已经描述了本发明的具体实施方案, 但是使用融入了本发明构想的其它实施方案对本领域技术人员来说是显而易见的。上述本发明的这些或其它实施例仅意味着通过实施例来说明, 本发明的实际范围将由后面的权利要求来确定。

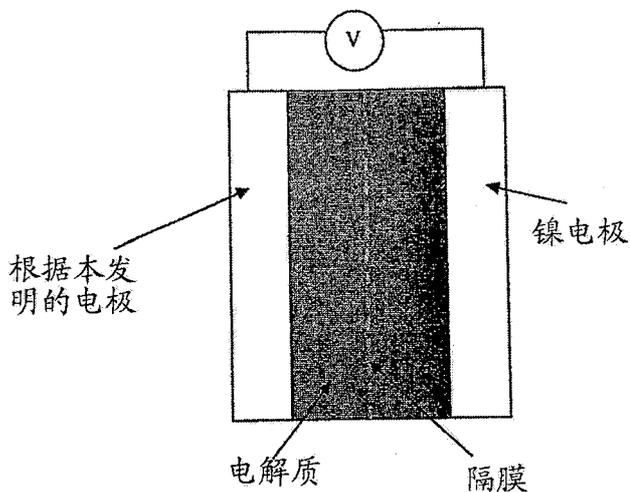


阐释了由使用具有不同特性的若干层薄片组装电极的可能方法。



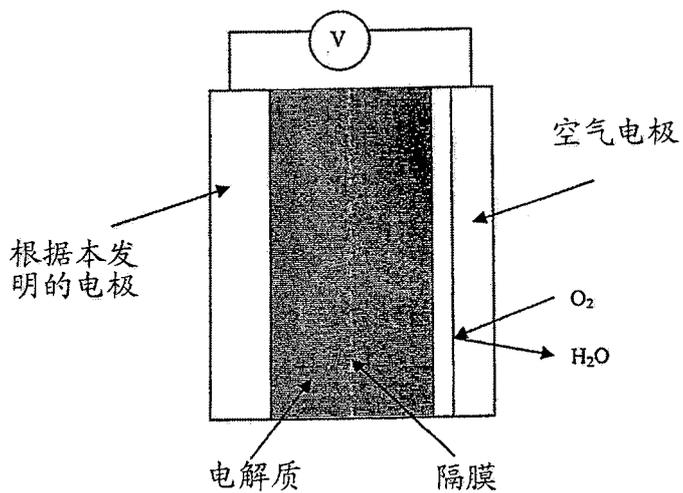
阐释了包括一层氢吸附剂（金属氢化物）和电催化剂和另外一层能量载体（高能量密度金属）的电极。

图2



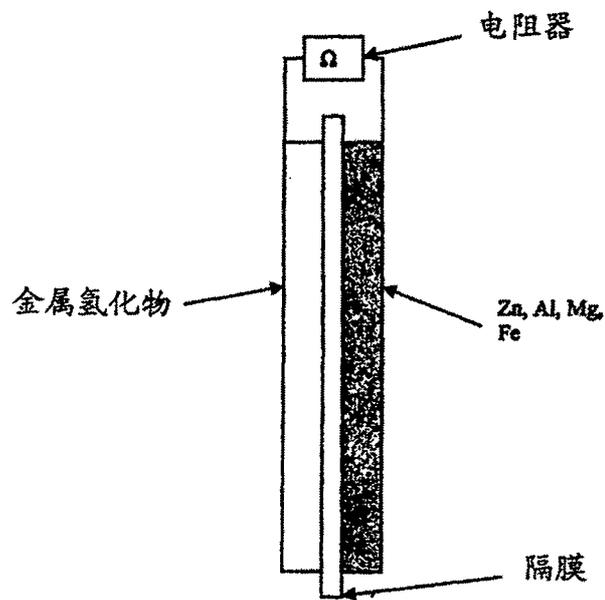
本发明用于镍-金属氢化物蓄电池。

图3



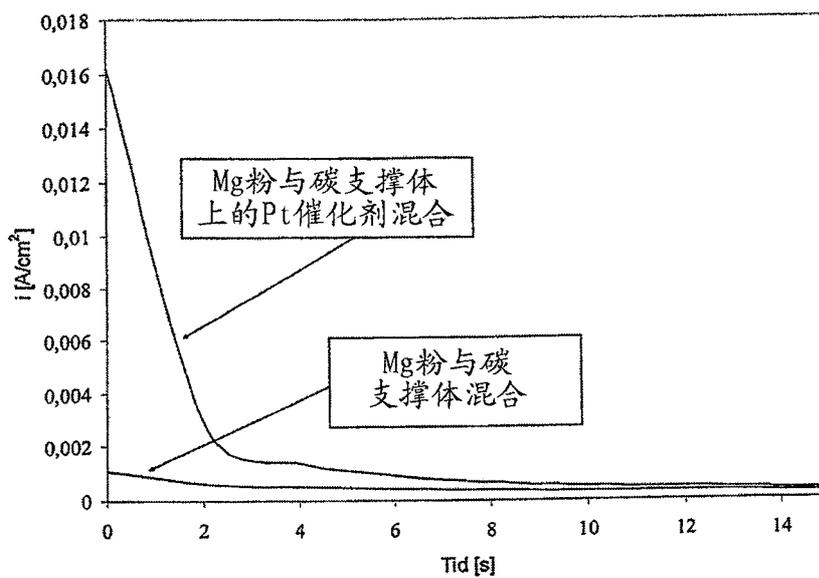
本发明用于金属-空气燃料电池。

图4



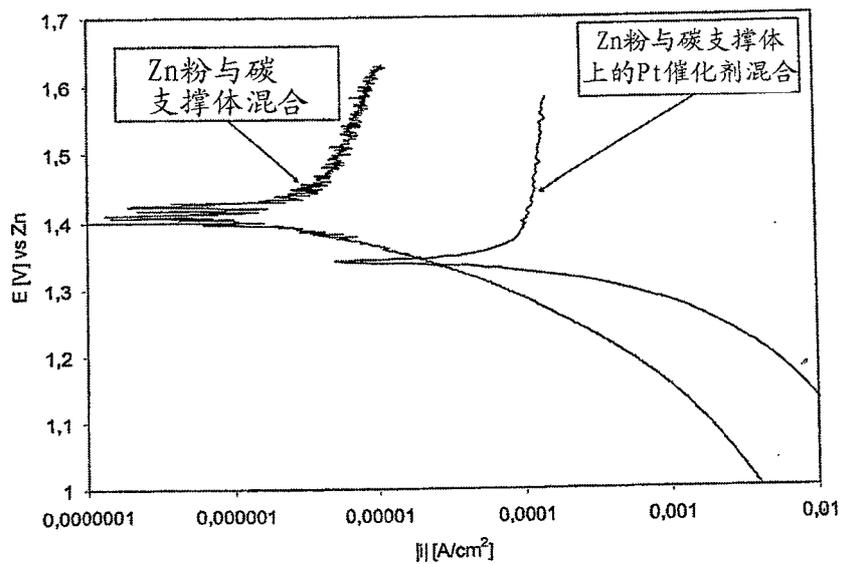
阐释了在金属氢化物和高能量密度金属之间的电偶中连接的电阻器。

图5



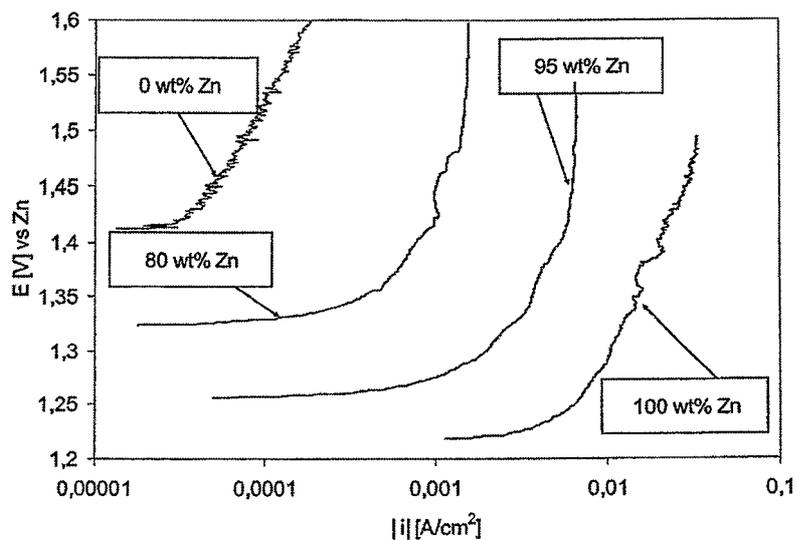
由20wt%Mg与含有或不含有1wt%Pt催化剂的65wt%碳和15wt%PTFE混合后在阳极极化 (+100mV) 下的电流密度。电解质是20℃下的6.6M KOH。

图6



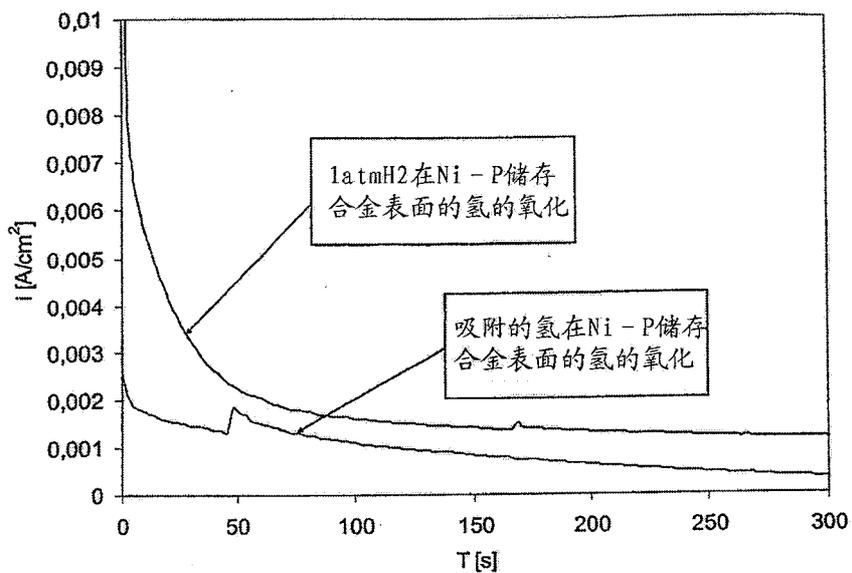
由20wt%Zn, 含有或不含有1wt%Pt催化剂的65wt%碳支撑体和15wt% PTFE制备的电极的极化扫描。电解质是20℃下的6.6M KOH。

图7



20°C下的6.6M KOH电解质中，具有碳载体上1wt%Pt催化剂的束缚PTFE的碳电极上氢的氧化速率。但是产氢的Zn电极压制成被隔离薄片分开的碳电极，以允许气体扩散。Zn腐蚀形成的氢在碳电极的Pt催化剂上反应。Zn电极中Zn的含量在0到100wt %之间变化。

图8



含有沉积到Al和碳孔成形剂上的Ni-P合金的电极在6.6M KOH电解质中，+100mV过电势下的氢的氧化。Al的腐蚀产生氢。此氢被吸附进合金中。随着阳极极化，吸附的氢在表面反应。当由Al薄片的腐蚀形成的额外的氢连接到电极后，电流会增大。

图9