

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 8/10

H01M 8/18



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00815806.1

[43] 公开日 2003 年 5 月 28 日

[11] 公开号 CN 1421053A

[22] 申请日 2000.11.17 [21] 申请号 00815806.1

[30] 优先权

[32] 1999.11.18 [33] US [31] 60/166,135

[86] 国际申请 PCT/US00/42223 2000.11.17

[87] 国际公布 WO01/37359 英 2001.5.25

[85] 进入国家阶段日期 2002.5.17

[71] 申请人 质子能体系股份有限公司

地址 美国康涅狄格州

[72] 发明人 T·斯科兹莱斯 M·克利斯托弗

J·K·希普 M·E·德里斯蒂

T·M·莫尔特

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

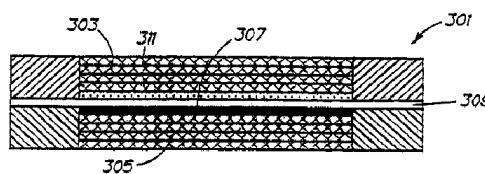
代理人 周承泽

权利要求书 4 页 说明书 10 页 附图 2 页

[54] 发明名称 高压差电化学电池

[57] 摘要

一种能在超过约 2,000psi 的高压差下操作的电化学电池，该电池使用多孔电极。多孔电极包括吸附在多孔载体上或其中的催化剂，该多孔载体与电解质膜紧密接触并与其处于流体连通之中。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种电化学电池，包括：
第一多孔电极、第二电极、和置于其间的膜，所述第一多孔电极包含吸附在
5 导电多孔载体表面上的催化剂；
与所述第二电极处于流体连通中的流场；
与所述第一电极处于流体连通中的第一流体通道；
与所述第二电极处于流体连通中的第二流体通道。
2. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述第二电极或第二电极和
10 流场是包含吸附在导电多孔载体表面的催化剂的第二多孔电极。
3. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述电池还包括与所述第一
多孔电极置于流体和电连通中的附加流场。
4. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述电化学电池是燃料电池、
电解池或再生燃料电池。
- 15 5. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述多孔流场的孔隙率约为
20-80% 体积。
6. 如权利要求 8 所述的电化学电池，其特征在于所述多孔电极的厚度约为 5-
20 密耳。
7. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述电化学电池与机动车处
20 在流体和/或电连通中。
8. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述多孔流场包括导电多孔
载体，所述载体包含镍、钴、钛、锆、钪、铌、钨、碳、铁、它们的混合物或合
金。
9. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述第一电极的催化剂负载
25 量约为 0.01-10mg/cm²。
10. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述催化剂包含铂、钯、
铑、铱、钌、钨、碳、金、钼、锡、铟、镍、钨、锰、石墨、有机金属化合物、
它们的混合物、氧化物或合金。
11. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述催化剂还包含离聚物
30 固体、碳氟化合物、或它们的组合。
12. 如权利要求 1 所述的电化学电池，其特征在于所述多孔电极的平均孔径

约为 2-13 微米。

13. 一种使用电化学电池的方法，包括：

将水通入氧电极，所述氧电极包括放置在导电多孔流场中的催化剂；

分解水形成氢离子、氧和电子；

5 使所述电子通过电源传送至氢电极；

使所述氢离子迁移通过电解质膜，至氢电极；

在所述氢电极产生氢气。

14. 如权利要求 20 所述使用电化学电池的方法，其特征在于所述膜具有从氢电极到氧电极的约 2,000psi 或更高的压差。

10 15. 如权利要求 20 所述的使用电化学电池的方法，其特征在于所述方法还包括储存所述的氢。

16. 如权利要求 23 所述的使用电化学电池的方法，其特征在于所述氢以液体形式储存在高压储槽中，作为金属氢化物储存在碳基储罐中，或它们的组合。

15 17. 如权利要求 25 所述的使用电化学电池的方法，其特征在于所述氧的压力高于所述氢的压力。

18. 如权利要求 20 所述的使用电化学电池的方法，其特征在于所述方法还包括产生电，所述产生电的步骤包括：

将所述氢通入燃料电池的氢电极；

产生氢离子和电子；

20 使所述氢离子和电子移动到燃料电池的氧电极；

将氧通入所述燃料电池的氧电极；

使所述氢离子和所述氧反应产生产物水和电。

19. 如权利要求 27 所述的使用电化学电池的方法，其特征在于所述电能与机动车的动力系统处于电连通之中。

25 20. 如权利要求 20 所述使用电化学电池的方法，其特征在于所述方法还包括产生电，所述产生电的步骤包括：

将所述氢通入所述氢电极；

产生氢离子和电子；

使所述氢离子和电子运动到所述氧电极；

30 将氧通入所述氧电极；

使所述氢离子和所述氧反应产生产物水和电。

21. 如权利要求 30 所述使用电化学电池的方法，其特征在于所述方法还包括将所述产物水通入所述氧电极的步骤。
22. 一种制造多孔电极的方法，所述方法包括：
烧结导电材料层，形成孔隙率大于约 10% 体积的烧结多孔载体；
5 将催化剂渗透到所述烧结多孔载体。
23. 一种制造多孔电极的方法，该方法包括：
用催化剂涂布导电材料；
形成所述涂布材料的层；
烧结所述的层，形成多孔电极，所述多孔电极的孔隙率大于约 20%。
- 10 24. 一种制造多孔电极的方法，该方法包括：
用催化剂前体溶液涂布导电多孔载体；
使所述催化剂前体转变为催化剂。
25. 如权利要求 32 所述的制造多孔电极的方法，其特征在于所述多孔电极的平均孔径约为 2-13 微米。
- 15 26. 如权利要求 32 所述的制造多孔电极的方法，其特征在于所述材料是镍、钴、钛、锆、钨、铌、钨、碳、铁、它们的混合物或合金。
27. 一种产生电能的方法，该方法包括：
产生第一电；
将所述第一电的至少一部分通入电化学电池，所述电化学电池具有氧电极、
20 氢电极、置于其间的电解质膜、与所述氧电极和所述氢电极处于电连通中的电负荷，所述氧电极包含放置在导电多孔流场中的催化剂；
将水通入所述氧电极；
分解水，形成氢离子、电子和氧；
使所述氢离子迁移通过所述电解质膜至所述氢电极；
25 使所述电子运动通过所述电负荷至所述氢电极；
在所述氢电极产生氢气；
当所述第一电不能得到或不足时，使用所述氢气产生另外的电。
28. 如权利要求 45 所述的产生电能的方法，其特征在于所述膜具有从氢电极到氧电极的约 2,000psi 或更高的压差。
- 30 29. 如权利要求 45 所述的产生电能的方法，其特征在于使用水力发电站、太阳能、风能、电网、或它们的组合产生所述第一电。

30. 如权利要求 49 所述的产生电能的方法，其特征在于使用至少一种暴露于阳光的光电池产生所述第一电，并至少在所述光电池不暴露在太阳能下时产生另外的电。

31. 如权利要求 50 所述的产生电能的方法，其特征在于使用风车产生所述第
5 一电。

32. 如权利要求 50 所述的产生电能的方法，其特征在于使用水和水轮机产生所述第一电。

高压差电化学电池

5 技术领域

本发明涉及一种电化学电池，尤其是能在高压差下操作的电化学电池。

发明背景

10 电化学电池是一种能量转换装置，通常分类为电解电池或燃料电池。质子交换膜电解电池通过电解分解水产生氢气和氧气起氢气发生器的作用，并通过使氢和氧发生电化学反应产生电能起燃料电池的作用。

参见图 1，详细绘出典型燃料电池 10 的局部剖面。燃料电池 10 中，氢气 12 和反应物水 14 通入氢电极(正极)16，而氧气 18 通入氧电极(负极)20。燃料电池操作的氢气 12 可以从纯氢源、甲醇或其它氢源获得。氢气在正极 16 上的电化
15 学反应产生氢离子(质子)和电子，电子从正极 16 流动通过电连接的外部负荷 21，质子迁移通过膜 22 到负极 20。在负极 20，质子和电子与氧气反应生成水 14'，这些水还包括通过膜 22 拖带到负极 20 的反应物水 14。正极 16 和负极 20 间的电位可用于向外部负荷提供电力。

和图 1 所示燃料电池同样的结构一般用于电解池。在典型的正极给水电解电
20 池(未示出)中，过程水在氧电极(电解电池中的正极)侧导入电池中形成氧气、电子和质子。通过电连接到正极的能源正端和电连接到氢电极(电解电池中的负极)能源负端促使电解反应发生。氧气和一部分过程水逸出电池，同时质子和水跨过质子交换膜迁移到负极，在负极形成氢气。在负极给水电解电池(未示出)中，过程水在氢电极导入，部分水从负极跨越膜迁移至正极，在此形成质子和氧气。
25 部分过程水不经过膜在负极逸出电极。质子跨过膜迁移至负极，在此形成氢气。

一些排列中，按需要，电化学电池可用于将电能转变为氢气，氢再产生电能。这样的体系通常称作再生燃料电池体系。

典型的电化学电池包括堆叠排列的许多单个电池，通过堆叠结构中形成的输入和输出管道使工作流体在各电池中流动。该堆叠中的电池顺序排列，每一电
30 池包括负极、质子交换膜和正极。正极、负极或两者是普通的气体扩散电极，能使气体扩散到膜。每个负极/膜/正极组装件(以下称为“膜电极组装件”或“MEA”)

通常两侧支撑在载体构件如网罩包或双极板上，形成流场。由于在这些电池内常常存在压差，常采用压衬垫或其它压缩装置，保持电池的活性区域即电极的均匀压缩，从而保持流场和电池电极间长期紧密接触。

除了提供对 MEA 的机械支撑外，流场如网罩包或双极板较好的能促使流体的运动和膜的水合。这些多孔载体构件还可用作气体扩散介质，实行适当的氧气和氢气的运输。提高整个电化学电池中运输速度以及流体(包括液体水以及氧气和氢气)分布的均匀性可以提高操作效率。

用网罩包支撑，普通的电化学电池可以在高达约 400 磅/英寸²(psi)的压力级差下操作。虽然适合其最终目的，但这样的载体构件需要另外的制造材料和步骤，而且在大于约 400psi 压差下不能有效地用于电池的操作。例如，在电解电池中，希望在约 1000psi 或更高压差下操作电解电池。当压力超过约 400psi，尤其是超过 600psi，网罩结构的物理极限，即要求极小的网孔，阻碍了流体通过，因此限制了其有用性。

为能在高达约 2,000psi 压力下操作，因此研究出多孔板技术。在 1994 年授予 Carlson 等人的美国专利 5,296,109 和 5,372,689 中公开多孔板的例子。如图 2 所示，多孔片 213 插在正极 211 和流场(网罩包 203)之间，为膜 209 提供额外的结构完整性。根据 Carlson 的专利，多孔片 213 还能使水和氧气双向流动。

在 Case Western Symposium on "Membranes and Ionic and Electronic Conducting Polymer", Cleveland, Ohio May 17-19, 1982 的论文中也已经公开过多孔板。如图 2 所示，该论文公开了为防止膜和电极组装件变形进入流场，在电极 211 和流场分布部件 203 之间插入多孔刚性载体片 213。所述的具体排列在正电极上使用了多孔钛载体片，并在负极上使用碳纤维纸的多孔刚性载体片(p. 14)。在第 2 页，该论文声称这样的电池能在大于 500psi 范围的压差下操作。

多孔板的使用还披露于 "Solid Polymer Electrolyte Water Electrolysis Technology Development for Large-Scale Hydrogen Production", Final Report for the Period October 1977-November 1981 by General Electric Company, NTIS Order Number DE82010876 中，它涉及固体聚合物电解质水的电解技术。描述了一些使用多孔钛板的电解池，并如图 2 所示包括正极 211、模制小槽的正极流场 203、负极 207、模制小凹槽的负极流场 205、和插在正极 211 和负极 207 之间并与正负极密切接触的离子交换膜 209。所示的多孔片 213 支撑离子交换膜 209，并插在正极流场 203 和正极 211 之间。该文献的第 10 页指出，早期研究已表明要求

在正极和负极的两侧有用于膜和电极组装件的支撑，以防止膜蠕变到流动区域。正极载体(多孔片 213)包含薄钛箔，有许多蚀刻出的通孔用于将水从流场输送到催化剂并且流出氧气。为提供提高了的水流速，这些薄箔正极载体可以用多孔钛板代替(p. 66)。

- 5 多孔板方法最明显的缺陷是加到电池组装件的部件的附加的材料、制造和组装的费用。因此，本领域所需的是能在高压如超过约 1,000psi 下操作的成本效率高的电化学电池。

发明概述

- 10 本发明提供一种包括一个多孔电极、另一电极和插在所述电极之间的膜的电化学电池，解决了上述缺陷和缺点；提供使用该电化学电池的方法；提供制造多孔电极的方法以及产生电能的方法。

这种电化学电池包括：第一多孔电极、第二电极、和置于其间的膜，其中所述第一多孔电极包含与导电多孔载体物理接触的催化剂；与所述第二电极处于流
15 体连通的流场；与所述第一电极处于流体连通的第一流体通道和与所述第二电极处于流体连通的第二流体通道。因此，第一多孔电极包含多孔催化结构，提供对催化剂的结构支撑和完整性，水电解成氢和氧的反应点，对工作气体和流体的流体流场，以及对膜的支撑。

使用这种电化学电池的一个方法包括：将水通入氧电极，所述氧电极包含处
20 于和导电多孔电极物理接触的催化剂；分解水形成氢离子、氧和电子；使所述电子运动通过外部负荷至氢电极；使所述氢离子迁移通过电解质膜至氢电极；并在所述氢电极产生氢气。

制造多孔电极的一种方法包括：将一层导电材料烧结形成烧结的多孔载体；用催化剂和溶剂的溶液浸渍所述的烧结多孔载体；除去溶剂形成多孔电极，所述
25 多孔电极的孔隙率以大于约 20% (体积) 为宜。

制造多孔电极的第二种方法包括：用催化剂和溶剂的溶液涂布导电材料；形成所述涂布的导电材料层；任选除去所述层中的溶剂；烧结所述层形成多孔电极，所述多孔电极的孔隙率以大于约 20% (体积) 为宜。

制造多孔电极的第三种方法包括：用催化剂前体和溶剂的溶液涂布导电多孔
30 载体；使所述催化剂前体转化为催化剂，所述多孔电极的孔隙率以大于约 20% (体积) 为宜。

产生电能的方法包括：产生第一电流；将所述第一电流的至少一部分通入有
氧电极、氢电极、放置在电极之间电解质膜以及与所述氧电极和所述氢电极处于
电连通的电负荷的电化学电池，所述氧电极包含放置在导电多孔流场的催化剂；
将水通入所述氧电极；分解水形成氢离子、电子和氧；使所述氢离子迁移通过所
述电解质膜至所述氢电极；使所述电子运动通过所述电负荷至所述氢电极；在所
述氢电极产生氢气；当没有所述第一电流或该第一电流不足时用所述氢气产生额
外的电流。

由下面的详细描述和附图，本领域技术人员应理解本发明的上述以及其它特
征和优点。

10

附图简述

参见附图，这些附图仅用于举例，不构成限制，图中，同样部件编号相同。

图 1 是现有技术电化学电池示意图，所示为典型的燃料电池反应；

图 2 是现有技术具有多孔板的电化学电池截面图；

15

图 3 是本发明一个实施方案的电化学电池截面图；

图 4 是本发明电解电池堆的电压随时间变化的曲线。

实施本发明的最佳模式

尽管针对使用氢、氧和水的质子交换膜的电化学电池进行描述，应理解，本
发明可用于所有类型使用固体电解质如固体氧化物、质子交换膜和各种反应物包
括但不限于氢、溴、氯、氧、碘、氟、甲醇和其它流体的电化学电池。在不同反
应物和/或不同电化学电池堆的应用中，应理解，针对电化学电池的具体类型，流、
反应和优选材料(为催化剂和膜的类型)可依此改变。

这种电化学电池、电池堆、电极、和操作方法使能够高压差下操作，即在超
过约 1,000psi 压差下操作，较好在超过约 2,000psi 下操作，最好在超过约
4,000psi 下操作。电化学电池堆包括至少一个，较好为多个电化学电池。每个电
池包括正电极和负电极以及插在这两个电极之间的电解质膜，和电极处于流体连
通的流体流场。电解电池中至少一个电极，较好是氧电极(正极)包含多孔的催化
剂结构，提供对催化剂的结构支撑和完整性，对水电解为氢和氧的反应点，以及
对如水和氧的流体流场。

30

用于电解电池和燃料电池的电解质膜可以是通常用于形成电化学电池中膜的

任何材料。电解质在电化学电池操作条件下宜为固体或凝胶。有用的材料包括传导质子的离聚物和离子交换树脂。有用的传导质子的离聚物可以是碱金属、碱土金属盐或质子酸与一种或多种极性聚合物如聚醚、聚酯或聚酰亚胺的络合物，或碱金属、碱土金属盐或质子酸与含上述极性聚合物作为链段的网状或交联的聚合物的络合物。有用的聚醚包括聚氧化烯，如聚乙二醇、聚乙二醇单醚、聚乙二醇二醚、聚丙二醇、聚丙二醇单醚和聚丙二醇二醚；至少一种上述聚醚的共聚物如聚(氧乙烯-共-氧丙烯)二醇、聚(氧乙烯-共-氧丙烯)二醇单醚和聚(氧乙烯-共-氧丙烯)二醇二醚；乙二胺与上述聚氧化烯的缩聚产物；酯如上述聚氧化烯的磷酸酯、脂族羧酸酯或芳族羧酸酯。本领域已知如聚乙二醇与二烷基硅氧烷的共聚物、聚乙二醇与马来酐的共聚物、聚乙二醇单乙醚与甲基丙烯酸的共聚物具有可供使用的足够的离子传导性。形成络合物的有用试剂包括碱金属盐、碱土金属盐、质子酸和质子酸盐。用于上述盐的抗衡离子的是卤离子、高氯酸离子、硫氰酸离子、三氟甲烷磺酸离子(trifluoromethane sulfonic ion)等。这些盐的代表例包括但不限于氟化锂、碘化钠、碘化锂、高氯酸锂、硫氰酸钠、三氟甲烷磺酸锂、氟硼酸锂、六氟磷酸锂、磷酸、硫酸、三氟甲烷磺酸、四氟乙磺酸、六氟丁烷磺酸等。

可用作质子传导材料的离子交换树脂包括烃型树脂和碳氟型树脂。烃型离子交换树脂包括酚酸型树脂或磺酸型树脂；缩合树脂如酚醛树脂、聚苯乙烯、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、苯乙烯-二乙烯基苯-氯乙烯三元共聚物等，通过磺化使这些树脂具有阳离子交换能力，或通过氯甲基化随后转变为相应的季铵使这些树脂具有阴离子交换能力。

碳氟型离子交换树脂包括四氟乙烯-全氟磺酰基乙氧基乙烯基醚或四氟乙烯-羟基化(全氟乙烯基醚)共聚物的水合物。当要求耐氧化和/或耐酸性时，例如在燃料电池的负极，优选具有磺酸、羧酸和/或磷酸官能团的碳氟型树脂。碳氟型树脂通常对卤素、强酸和强碱的氧化具有优良的抗性。用作具有磺酸官能团的碳氟型树脂是从 E. I. DuPont de Nemours Inc., Wilmington, Del 获得的 NAFION® 树脂。

膜放置在靠近多孔电极并与多孔电极处于流体联系中，多孔电极包含吸附在其上的催化剂，较好吸附在整个多孔载体上。可能的催化剂包括电化学电池体系常用的电极催化剂，如铂、钯、铑、钇、钌、钒、碳、金、钽、锡、铟、镍、钨、锰等，以及混合物、氧化物、合金，和包含至少一种前述催化剂的组合。另外，可能单独使用或与上述催化剂组合使用的催化剂包括石墨和有机金属化合物如酞菁(phthalocyanines)和卟啉、以及包含至少一种上述催化剂的组合等。合适的催

1 5 催化剂披露于美国专利 3,992,271、4,3039,409、4,209,591、4,272,352、4,707,229 和 4,457,824, 这些文献全文参考结合于此。催化剂可以是独立的催化剂颗粒形式, 还可以包含水合离聚物固体、氟碳化合物、其它粘合剂材料、电化学电池催化剂常用的其它材料以及包含至少一种上述催化剂的组合。离聚物固体可以是任何溶胀的(即部分离解聚合物材料)质子和水传导的材料。可能的离聚物固体包括具有碳氢骨架的那些以及全氟离聚物如全氟磺酸盐离聚物(具有碳氟骨架)。在授予 Molter 等人的美国专利 5,470,448 中进一步描述了离聚物固体和催化剂, 此专利全文参考结合于此。

10 20 催化剂吸附在下面进一步描述的多孔载体上和/或载体内。多孔载体可包括与电化学电池环境(例如, 要求的压差, 较好高达或超过约 4,000psi, 温度高达约 250℃, 并暴露于氢、氧和水)相容的任何导电材料。一些可能的材料包括碳、镍和镍合金(其中, 如 Hastelloy[®], 可从 Haynes International, Kokomo, Indiana 购得, Inconel[®], 可从 INCO Alloys International Inc., Huntington, West Virginia 购得)、钴和钴合金(其中, 如 MP35N[®], 可从 Maryland Specialty Wire, Inc., Rye, NY 购得, Haynes 25, 可从 Haynes International 购得, Elgiloy[®], 可从 Elgiloy[®] Limited Partnership, Elgin, Illinois 购得)、钛、锆、铌、钨、碳、钨、铁和铁合金(如, 钢如不锈钢等)、包括至少一种前述物质的氧化物、混合物和合金。下面结合制造多孔电极详细讨论多孔载体的具体形式如纤维(无定形、织物、非织造织物、短切纤维、连续的等)、颗粒、颗粒粉末、预成形物等。

20 可以采用许多方法制造多孔电极。例如, 用要求的催化剂以油墨形式通过涂布、喷涂、浸渍、吸收、汽相淀积等, 渗透任何形状的颗粒材料。渗透后的颗粒然后在压力下压紧, 真空烧结(如共烧结)形成多孔电极。压缩前的颗粒可以是固体或多孔的。

25 30 或者, 用催化剂浸润多孔载体如纤维毡、织造或非织造的网、多孔层形式、或包含至少一种前述形式的组合等。催化剂一旦吸附在多孔载体的至少部分表面上时, 除去所有溶剂, 留下催化剂材料。在此所用“吸附”指包括在多孔载体表面上的任何吸附(无论该表面是外表面还是内表面)、以及在包含多孔载体的材料中的吸附, 如一些导体聚合物中所发生的。纤维或其它形式本身可以是固体或多孔的。多孔载体孔隙率一般大于 10%, 较好大于 20%, 最好大于 40-90%(体积)为合适。

制造多孔电极的另一种方法包括: 用催化剂前体和溶剂的溶液涂布导电的多

孔载体；并使所述催化剂前体转化为催化剂。

另一实施方案中，使用实际上为任何形状的颗粒或纤维材料来形成预成形物。因此，这种方法包括烧结一层导电材料形成导电的多孔载体；用催化剂和溶剂的溶液渗透该烧结的多孔载体；除去溶剂形成多孔电极。对多孔电极合适的孔隙率一般大于约 10% (体积)，较好的大于约 20% (体积)，最好大于约 40-90% (体

5 积)。

多孔电极应具有能有效地使合适流体迁移和双向流体流动的孔隙率和孔径。本领域的技术人员根据流体、气体、压力等就能容易地测出这样的孔隙率。对多孔电极合适的孔隙率一般大于大于约 20% (体积)，较好的大于约 40% (体积)，更

10 好的约为 20-80% (体积)，最好约为 40-70% (体积)。一般采用最大或超过约 20 微米平均孔径，较好的最大约为 15 微米，最好的约为 2-13 微米。

由于多孔载体的三维特性，本发明电极的催化剂负载量可以小于反应活性基本相同的常规电极。例如，尽管可以使用超过约 10 毫克/厘米² (mg/cm²) 催化剂负载量，但负载量小于约 2mg/cm² 为宜，最好约为 0.01-1mg/cm²。与此不同，为达

15 到相同的反应活性，现有技术的电极通常需要约 5mg/cm² 或更大的催化剂负载量。

多孔电极的尺寸和形状取决于具体的操作条件和应用。例如，如果要将这种多孔电极用于代替常规电池的电极和网罩包，多孔电极的厚度要大于也使用网罩包的系统。多孔电极的厚度取决于是否使用双极板，是否使用网罩包、网罩包中的开孔尺寸、施加于膜的压力、操作条件、材料组成以及形状(如纤维(无定形、

20 织造、非织造、短切纤维、连续的等)、颗粒、预成形物、粉末、包含至少一种前述形式的组合物等)、以及多孔电极的孔隙率和强度。通常，对高达 2,000psi 的压力、烧结的颗粒电极和使用 3/0 网载体，多孔电极可具备高达约 40 密耳或更大的厚度，较好约为 5-20 密耳，最好约为 8-12 密耳。

第二电极可以是常规电极如与膜紧密接触放置的催化剂层，或如上述的第二个载体的多孔电极。一般，催化剂组成宜和上述多孔电极的催化剂相同，在膜两面使用的催化剂的组成可以基本相同或不同。

25

电化学电池流场可包含网罩包，可以由多孔电极、其上具有凹槽或其它流动特征的双极性板、或其它类型的载体结构形成。合适的网罩包包括导电材料如织造金属、压延金属、多孔板、织物(织造或非织造的)、陶瓷(如填充颗粒的陶瓷)、

30 聚合物或其它材料、或它们的组合，在形成各流体的合适流动流场并建立电子进出电极的输送的同时，提供膜组合件完整性。网罩包一般由诸如铌、锆、钽、钛、

钢如不锈钢、镍和钴、以及包含至少一种前述物质的混合物、氧化物和合金构成。网上开孔形状可以是椭圆、圆和六边形到菱形和其它拉长和多边的形状。使用的具体的多孔导体材料取决于在膜组合件面上的具体操作条件。合适的网罩包例子披露于美国专利申请 09/464,143, Attorney Docket No. 98-1796, 该申请全文参
5 考结合于此。

为达到电化学电池中要求的压力, 宜在和网罩包联接的膜的低压侧至少放置一个多孔电极。尽管多孔电极形成合适的流场并提供对高达约 2,500psi 压力的膜的充分的结构完整性, 网罩包可提供高流量, 加强过程热量的除去。

为使电子能够输送, 将电极电连接到电负荷和/或电源。电连接可包含任何
10 常规的电连接器件如电线、桁架/汇流棒(buss rod)、汇流条、包含至少一种前述连接器件的组合、或其它电连接器件。

在此产生的氢可以高压气体储存, 或者, 以固体形式如金属氢化物、碳基储存(如颗粒、微纤维、微管等)、或其它形式以及包含至少一种前述固体形式的组合。

15 图 3 所述为电化学电池 301 的一个实施方案。该实施方案中, 多孔电极 311 放置在氢流场 303 和膜 309 之间, 与氢流场 303 和膜 309 处于流体和电连通中。在膜 309 的反面是氧电极 307, 插在膜 309 和氧流场 305 之间, 与膜 309 和氧流场 305 处于流体和电连通中。

另一个实施方案中, 多孔电极可形成氧流场, 并放置得与膜处于流体和电连
20 通中。同时, 氢电极和氢流场以及膜的反面处于电联系和流体连通中。

可在电解质任一面或两面使用多孔电极, 单独或与流场组合, 与各种其它任选基于具体选择的设计的常规电化学电池堆部件组合。一些可能的任选部件包括保护器支架、垫圈、隔板、压力垫、弹簧垫圈等。

下面实施例用于说明目的, 对本发明不构成限制。

25

实施例

实施例 1

用包含 3.7% (重量) 氧催化剂(终止的美国专利 3,992,271 揭示的, 50%Pt-50%Ir)、12.1% (重量) 的 5% (重量) Nafin[®] 溶液和 84.2% (重量) 去离子水的催化剂
30 油墨和粘合剂处理孔隙率约为 50% 的 0.010 英寸厚的烧结钛板, 形成多孔氧电极。将多孔板浸在丙酮中, 然后置于 100°C 的沸腾的上述油墨溶液中。在溶液中丙酮

蒸发，而催化剂和粘合剂留下并浸渍到多孔钛中，形成多孔电极。之后，多孔电极在烘箱中加热到 180℃，活化催化剂粘合剂，从而将催化剂吸附在多孔电极内部的孔壁上。重复该过程，直到催化剂负载量达到 0.8mg/cm²。

在一个电解电池堆中试验上面实施例制备的电极，在电解电池堆的 31.6 英寸²总的电池面积上负载 63,200 磅力，按如下顺序构造该电解电池堆：隔板、网罩包（根据美国专利申请 09/464,143, Attorney Docket No. 98-1796）、多孔电极、Nafion[®]膜（在反面放置]常规催化剂）、第二网罩包（根据美国专利申请 09/464,143, Attorney Docket No. 98-1796）、垫片、压力垫（根据美国专利申请 09/464,143, Attorney Docket No. 98-1796）和另一隔板。在电解电池框架周围安装不锈钢环，提供在高压力下操作的侧向强度。该电解电池在 2,500psi 表压（psig）下进行流体静力试验，没有发生向外或跨接电池泄漏。

采用上述结构在 2000psi 氢压、基本上为环境氧压、校正到 50℃的温度（在试验过程的偏差为±10℃）、1000Amps/cm² 的电流密度下进行操作试验。水通过电池的氧侧。如图 4 中所示的数据所说明的，该电池的电压下降小于 1 微伏/电池小时，表明本发明的多孔电极结构提供了有效的氧和水流以及载体的组合。

实施例 2

通过将 0.03 英尺² (27.87cm²) 多孔钛板浸入 20 毫升包含 1 克三氯化铌和 1 克六氯铂酸(hexachloroplatinic acid)的已搅拌至少 1 小时 6M HCl 水溶液中，形成多孔氧电极。浸渍之后，将已涂布的板在烘箱(151°F, 61℃)中干燥约 20 分钟。这样的浸渍/干燥循环进行五次，然后将干燥的涂布板加热到 500℃约 30 分钟，使氯化物转变为相应的金属氧化物。

金属氧化物然后通过化学方法（如氢化硼）或其它方法还原为金属。因此，将加热过的板浸在 3M 硫酸水溶液中，并连接到电源的负端，使之成为负极，并将镀铂的钛反电极连接到电源的正端，使之成为正极。使电流在 2 伏保持约 15 分钟，然后在 5 伏保持 15 分钟，使金属氧化物还原为相应的金属。在 1.5 伏，在多孔电极（负极）上出现氢的冒出。

使用上述电极的电化学电池及其使用方法具备许多优点特征。例如，由于氢可以高压（如大于约 400psi）储存，电极和电化学电池堆在许多应用中特别有用，如发动机动车、作为补充电源、或将间歇电力转变为稳定的电力。当发动机动车时，电化学电池为可与机动车如与内燃发动机、燃料电池处于流体和/或电联系中，

和/或作为再生燃料电池操作。例如，电解电池堆可产生氢，将氢储存，供给机动车，然后在机动车中用来产生动力。

间歇电力能以多种方式补充：由于夜晚(无阳光)曝晒而间歇的光电池、风动装置(风车)，由于风速较小或基本无风时而间歇；水电电力(如水，通常拦坝、直接通过涡轮)，在干旱期间间歇；电网电力(grid power)、在断电期间间歇(如由于风暴线路中断)；以及它们的组合等。可将电化学电池堆并入有一个或多个电源的电网，在这些间歇电源提供电力的同时，产生和储存氢。当间歇电源不能提供时或需要额外的电力(如用电高峰期间)时，储存的氢可用于产生电。

电化学电池使用至少一个能进行高压差操作的多孔电极，如压力高达和超过约 2,000psi，较好的高达约 6,000psi，可能高达和超过 10,000psi。这样的高压操作能用高压氢和/或氧罐(钢瓶等)直接充入，不需使用另外的设备如压缩机等。电化学电池的这种高效率的有效应用使得这种技术在要求缩小尺寸高压输出的区域特别有用，如汽车工业、偏远地区燃料和/或发电(如未开发的偏远地区)等。例如，有至少一个多孔电极的电化学电池可用于机动车，使其再充以氢气，用于产生动力用的电力。

另一个优点是提高了催化剂的效率。现有技术的电极中，电极很薄(通常小于约 0.1 密耳)并相对不能渗透反应物。结果，反应主要仅在电极表面发生。因此，仅有有限的反应区域，并且大量催化剂(即表面下的催化剂)未得到使用。相反，多孔电极是三维结构的，反应物能渗透。因此，催化剂已接近几乎所有催化剂。由于该三维结构的高效率，达到和现有技术的催化剂活性基本相同所需的催化剂负载量明显减少，如减少三个数量级(如常规约 10mg/cm²，多孔电极减少到约 0.01mg/cm²)。由于这种多孔电极提供的结构完整性，它可以单独使用或与另外的流体流场结合使用(如一个或多个有流动渠道特征的网罩包或板)。

描述了较好的实施方案，在不偏离本发明精神和范围下可进行各种修改和替换。因此，应理解所述仅用于说明本发明，不构成限制。

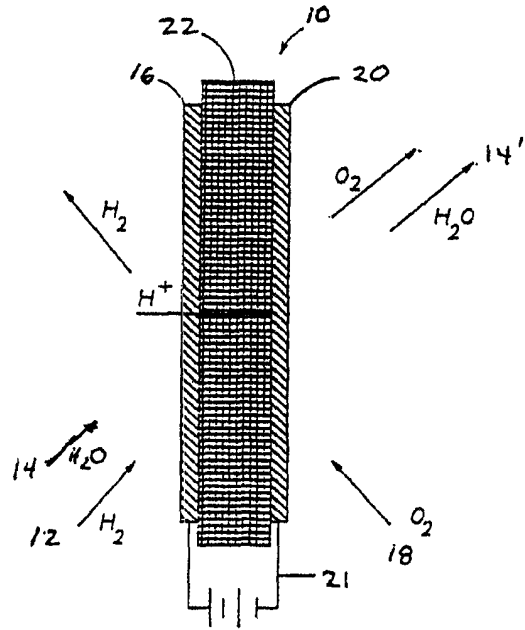


图 1

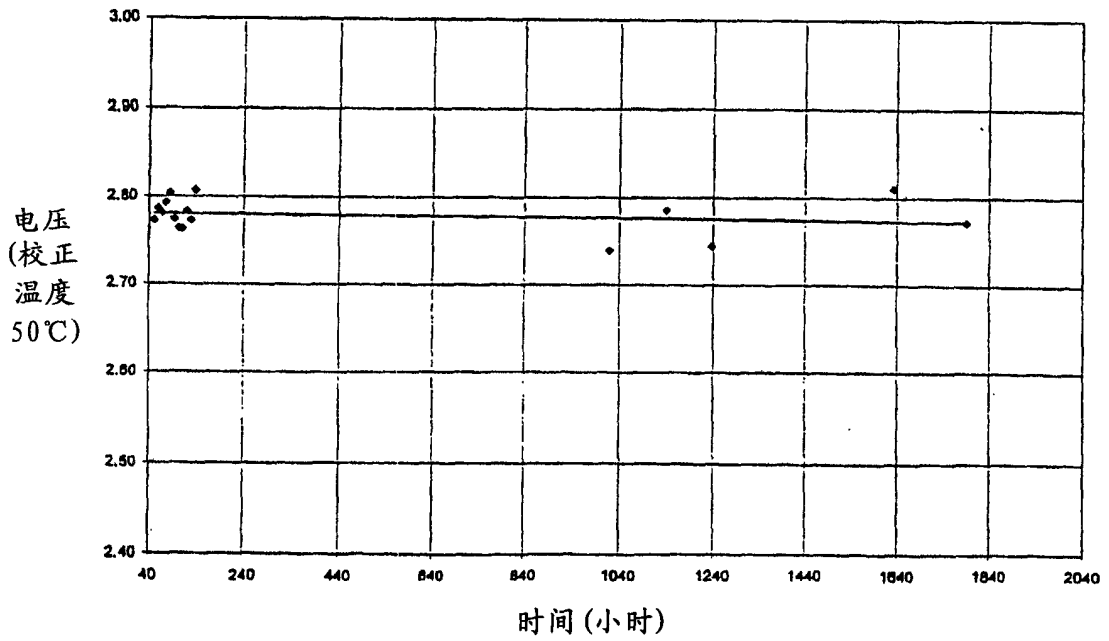


图 4

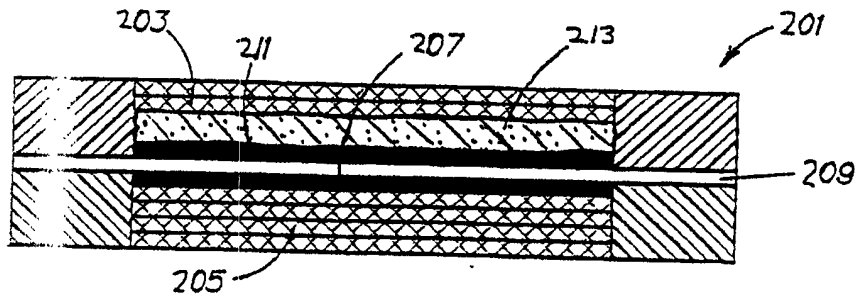


图 2

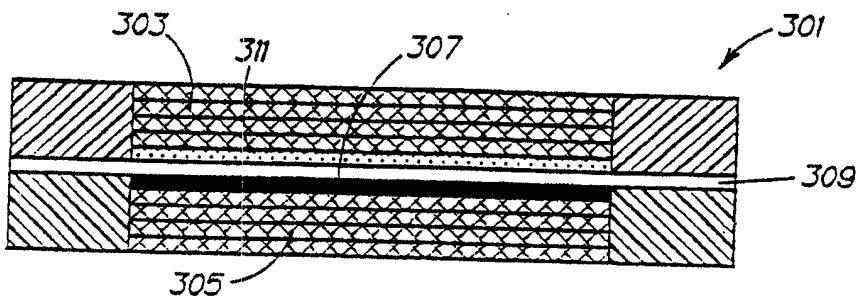


图 3