

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C25B 11/03

H01M 4/86

C25B 9/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03803022.5

[43] 公开日 2005 年 6 月 8 日

[11] 公开号 CN 1625610A

[22] 申请日 2003.1.20 [21] 申请号 03803022.5

[30] 优先权

[32] 2002.1.31 [33] DE [31] 10203689.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/000480 2003.1.20

[87] 国际公布 WO2003/064728 德 2003.8.7

[85] 进入国家阶段日期 2004.7.30

[71] 申请人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

[72] 发明人 F·格斯特曼 A·布兰

R·马尔霍 H·-D·平特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 李连涛 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 电化学半电池

[57] 摘要

本发明涉及一种电化学半电池，特别是用于电解氯化氢的水溶液的半电池，它至少包括气室和气体扩散电极，该气室具有气体导入口和气体导出口以及液体出口，该气体扩散电极置于导电的电流分配器上，并且与电流分配器导电接触，该电流分配器的自由面积按电流分配器总面积计为 5 - 65%，优选 10 - 60%，特别优选 15 - 50%，其厚度为 0.3mm - 5mm，优选 0.35 - 0.6mm。

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

1. 一种电化学半电池，特别是用于电解氯化氨水溶液的半电池，它至少包括气室（13）和气体扩散电极（5），该气室（13）具有气体导入口（8）和气体导出口（11）以及液体出口（9），该气体扩散电极（5）置于导电的电流分配器（6）上，并且与电流分配器（6）以导电相接触，其特征在于，该电流分配器（6）的自由面积按电流分配器（6）的总面积计为5-65%，优选为10-60%，特别优选为15-50%，并且其厚度为0.3 mm - 5 mm，优选0.35 - 2 mm。

2. 权利要求1的电化学半电池，其特征在于，电流分配器（6）至少由金属条网、网状物、织物、海绵状物、非织物、缝隙式薄板或孔板构成。

3. 权利要求1或2之一的电化学半电池，其特征在于，电流分配器（6）是金属条网，其网眼长为4 - 8 mm，网眼宽为3 - 5 mm，搭接宽为0.4 - 1.8 mm，搭接厚为0.35 - 2 mm。

4. 权利要求1-3之一的电化学半电池，其特征在于，电流分配器（6）置于导电的载体（14）上，并与载体（14）呈导电相连接，其中该载体（14）至少由金属条网、网状物、织物、海绵状物、非织物、缝隙式薄板或多孔板构成。

5. 权利要求4的电化学半电池，其特征在于，载体（14）是金属条网，其网眼长为10 - 40 mm，网眼宽为5 - 15 mm，搭接宽为2 - 5 mm，搭接厚为0.8 - 4 mm。

6. 权利要求4的电化学半电池，其特征在于，载体（14）是厚为1 - 4 mm和网眼大小为7 - 25 mm的网状物。

7. 权利要求4的电化学半电池，其特征在于，载体（14）是由面积为最大70%，厚度为1 - 4 mm的多孔板或缝隙式薄板。

8. 权利要求1-7之一的电化学半电池，其特征在于，电流分配器（6）由钛或贵金属稳定化的钛和贵金属氧化物涂层制成。

9. 权利要求1-8之一的电化学半电池，其特征在于，电流分配器（6）是经轧扁处理过的金属条网。

电化学半电池

本发明涉及一种电化学半电池，特别是通过气体扩散电极来电解
5 氯化氢（盐酸）水溶液的电化学半电池。

例如从 US-A-5 770 035 已知一种通过气体扩散电极来电解盐酸的
方法。具有合适阳极的阳极室装有氯化氢水溶液，该阳极例如由钛-钽
-合金的基板构成，基板上涂敷有钨、铌和钛的混合氧化物。在阳极上
10 生成的氯由阳极室逸出，并送往合适的处理工序。该阳极室通过市售
的阳离子交换膜与阴极室分开。在阴极侧，气体扩散电极置于阳离子
交换膜上。该气体扩散电极再置于电流分配器上。该气体扩散电极例
如是耗氧阴极（SVK）。在以 SVK 作为气体扩散电极的情况下，通常将
空气、富氧空气或纯氧导入阴极室中，使其在 SVK 上发生反应。

已知的盐酸电解的缺点在于，在电流密度大于 4000 A/m^2 情况下，
15 在阴极侧会观察到氢的产生。所形成的氢与过量导入阴极半电池的气
体，即与空气、与富氧空气或与氧混合。另一个缺点是在高电流密度
下还会出现非常高的电压。但从经济角度看，在工业上实施该方法时
需要高电流密度和低的电压。

从 EP-A-785 294 中也已知一种借助于气体扩散电极电解盐酸的方
20 法。其中描述了双层电流分配器，其第一层由具有大网眼和厚度的网
状物或金属条网（Streckmetall）构成，它具有足够的机械稳定性。其
第二层也由网状物或金属条网构成，但其网眼尺寸小于第一层，并作
为与置于其上的气体扩散电极的大量接触点。

本发明的目的在于，提供一种在尽可能高的电流密度和尽可能低
25 的电压下的盐酸-电解，并可完全避免不良的氢的产生。因为通常以过
量使用的氧被返回到阴极半电池中，所以不可形成氢，否则氢会在系
统中浓集。

本发明的目的通过权利要求 1 的特征部分解决。

本发明涉及一种电化学半电池，特别是用于电解氯化氢的水溶液
30 的半电池，它至少包括气室和气体扩散电极，该气室具有气体导入口
和气体导出口以及液体出口，该气体扩散电极置于导电的电流分配器
上，并且与电流分配器导电接触，该电流分配器的自由面积按电流分

配器总面积计为 5 - 65%，优选 10 - 60%，特别优选 15 - 50%，其厚度为 0.3 mm - 5 mm，优选 0.35 - 2 mm。

该电流分配器满足多种功能。它应产生与气体扩散电极的电接触。同时必须保证该电流分配器不阻碍气室中气体向气体扩散电极的
5 输送以及电解运行中产生的反应水和穿透离子交换膜从阳极半电池进入阴极半电池的盐酸的输送。

为了能实现在气体扩散电极的表面上尽可能均匀的电流输送，气体扩散电极与电流分配器的均匀接触是必须的。因此该气体扩散电极全面积地置于电流分配器上。该电流分配器和气体扩散电极形成互相
10 叠置的平面层。此外，电流分配器必须以尽可能小的接触电阻与阴极半电池连接。

按照一个优选实施方案，置于电流分配器上的气体扩散电极的面（下面也称为背面）是导电的。由此可通过将气体扩散电极松动地置于电流分配器上达到气体扩散电极与电流分配器之间的导电接触。由于阳极半电池的压力比阴极半电池大，所以离子交换膜压到气体扩散
15 电极上，气体扩散电极又压到电流分配器上。该气体扩散电极还任选附加地固定在电流分配器上。该固定可以是可拆卸的，例如通过螺旋固紧、或通过粘合固紧或通过缝合固紧。另外，气体扩散电极也可与电流分配器以导电方式连接。当气体扩散电极不具有导电的背面，而在其背面附加有不导电的层的情况下这种导电连接是特别需要的。
20

如果在气体扩散电极上的电流分配器有凸起，则就可区分出其覆盖气体扩散电极的区域和其未覆盖气体扩散电极的区域。未覆盖区域的总和在下面被称为电流分配器的自由面积。与气体扩散电极接触的电流分配器的面积总和下面被称为接触面积。如果应用多孔板作为电
25 流分配器，则该覆盖面积相应于接触面积。如果电流分配器是金属条网、网状物、织物等，则不是全部的覆盖面积与气体扩散电极接触，而仅是较小一部分与其相接触，因为金属条网等的搭接处不能呈平面。如果金属条网、网状物、织物等是经扁平轧制，则接触面积增加。此外电流分配器的覆盖面积也增加。

30 电流分配器的总面积在这里意指由电流分配器的长和宽所形成的面积。

接触面积例如可按如下测量：使电流分配器如印章一样压进印台

中，然后再压到置于气体扩散电极上的一张纸上。这时电流分配器与气体扩散电极接触的区域是可见的。该接触面积可以这种方法测定。由此可计算出覆盖面积或自由面积。

在金属条网的特定情况下，电流分配器的厚度意指搭接的厚度。

- 5 下面的参数可用于表征金属条网：搭接厚度相应于制备金属条网所应用的金属薄板的厚度。搭接宽度由两相互平行的但呈错位的切割条的间距产生。网眼大小表征了切割条的长度，网眼宽是由两相邻搭接之间由轧扁变形所形成的最大间距来表示。

- 10 优选电流分配器至少由金属条网、网状物、织物、海绵状物、非织物、缝隙式薄板或孔板构成。它由导电的材料，特别是由金属制成。电流分配器优选由钛或由贵金属稳定化的钛，例如贵金属掺杂钛或贵金属-钛-合金组成。电流分配器经贵金属氧化物涂敷。钛的贵金属稳定化或贵金属氧化物涂层例如可由铂金属族的元素如 Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt 来实现。

- 15 电流分配器优选为金属条网，其网眼长为 4 - 8 mm，网眼宽为 3 - 5 mm，搭接宽为 0.4 - 1.8 mm，搭接厚为 0.4 - 2 mm。

- 20 按照一个优选实施方案，如果电流分配器是金属条网，则它是经轧扁的。电流分配器特别优选经完全轧扁。这可产生气体扩散电极在电流分配器上的最大接触面积。如果电流分配器经轧扁，则电流分配器的自由面积与轧制后的自由面积相关。

- 25 为达到较高的机械稳定性，按本发明的电化学半电池的一个优选实施方案，电流分配器置于导电的载体上，并与载体导电相连接，其中的载体至少由金属条网、网状物、织物、海绵状物、非织物、缝隙式薄板或孔板构成。该载体也类似于电流分配器一样由钛或贵金属稳定化的钛制成，其中贵金属可以是例如铂金属族元素。

- 30 载体特别是呈低欧姆与电流分配器相连接。如果电流分配器与载体相连接，则为了建立电源载体与阴极半电池导电相连接。另外，电流分配器也可与阴极半电池导电相连接。载体在电极半电池上的连接特别是以低欧姆，即以小的接触电阻来实现。低欧姆连接例如意指熔焊连接、烧结连接或钎焊连接。对于载体以及对电流分配器重要的是不能阻碍通过气体扩散电极的液体输送和对气体扩散电极的气体输送。

电流分配器可直接以低欧姆与阴极半电池相连接。同样，如果存在的话，载体也可直接以低欧姆与阴极半电池相连接。

5 电流分配器或载体与阴极半电池的低欧姆相连接例如可借助于支承部件来实现。该支承部件例如可以是梯形或 Z-形。电流分配器或载体与阴极半电池的连接必须保证气体扩散电极与电流分配器的全面积的接触。其足够的稳定性例如可通过载体达到或通过足够数目的支承部件来达到。

载体优选是金属条网，其网眼长为 10 - 40 mm，网眼宽为 5 - 15 mm，搭接宽为 2 - 5 mm，搭接厚为 0.8 - 4 mm。

10 此外，作为载体优选采用厚度为 1 - 4 mm 和网眼大小为 7 - 25 mm 的网状物。

载体的另一优选实施方案是自由面积最大为 70% 和厚度为 1 - 4 mm 的孔板或缝隙式薄板。

15 实施例

实施例将以下列描述的和图 1 中所示的电解槽在下列所述的实验条件下进行。

20 电解槽具有阳极半电池 1，它由电解质室 12 和阳极 3，例如是涂敷有贵金属氧化物层的钛电极组成。阳极和阴极的电极面积各为 0.86 m²。阳极半电池 1 是通过市售的阳离子交换膜 4 与阴极半电池 2 分开，该膜例如是 Nafion[®] 型 324。阴极半电池 2 由气室 13 和阴极组成，该阴极由电流分配器 6 和气体扩散电极 5 形成。通常阳离子交换膜 4 置于气体扩散电极 5 上。只要在下例实施例中特别指出，电流分配器 6 是置于载体 14 上，并与其导电相连接。气体扩散电极 5 需要与电
25 流分配器 6 和离子交换膜 4 有优良的接触。这种接触可例如通过下列方式产生，即阳极半电池 1 中的压力高于阴极半电池 2 中的压力。在正常运行时，通过在阳极半电池中的较高压力将阳离子交换膜压到气体扩散电极上，并且该气体扩散电极再被压到电流分配器上。例如这可通过液体浸没部件 10 实现，通过该部件可传导电解槽运行中产生的氯
30 气。阳极半电池和阴极半电池之间的压差为 400 mbar，其中阳极半电池中的压力较高。

在电解槽运行时，盐酸以约 450 l/h 的体积流量经加料口 7 和卸

- 料口 15 以泵送通过阳极半电池。循环泵送的盐酸浓度为 12-13 重量%。在电流密度为 5000 A/m^2 的情况下，送入约 23 升浓度为 30 重量%的盐酸。替换消耗的盐酸。在阳极上形成的氯同样经卸料口 15 从阳极半电池 1 中排出，并经浸没部件 10 与盐酸分离。氯被送入合适的处理工序。
- 5 在阴极半电池的气室 13 中通过供料口 8 送入体积流量为 1750 l/h 的氧。该氧的纯度为 99.9%。多余的氧经排料口 11 从阴极半电池中排出。在气体扩散电极上氧的还原所形成的水通过出料口 9 从气室 13 排出。

实施例 1 (对比例)

- 10 在上述电解槽中，使用金属条网作为电流分配器，其网眼长为 4.2 mm，网眼宽为 3.1 mm，搭接宽 0.5 mm，搭接厚为 0.4 mm。自由面积为 68%。将气体扩散电极置于电流分配器的一面上。在电流分配器的另一面上是作为载体的以低欧姆装配的另一较粗网眼的金属条网。电流分配器在载体上的低欧姆连接是通过熔焊实现的。载体还以低欧姆装
- 15 配在阴极半电池上。载体的尺寸如下：网眼长为 13.2 mm，网眼宽为 6.3 mm，搭接宽 2.4 mm，搭接厚为 1.5 mm。载体的自由面积为 24%。

电解的运行电压为 2.02 V，电流密度为 5 kA/m^2 。由阴极半电池排出的氧中的氢浓度为 2000 ppm。这是由于较高的电压造成的。

20 实施例 2

- 在上述电解槽中，使用金属条网作为电流分配器，其网眼长为 6 mm，网眼宽为 3.3 mm，搭接宽为 0.5 mm，搭接厚为 0.5 mm。自由面积为 68%。该金属条网经扁轧处理。轧制后的自由面积为 53%。将气体扩散电极置于电流分配器的一面上。在电流分配器的另一面上以低欧
- 25 姆安装有作为载体的另一粗网眼的金属条网。电流分配器与载体的低欧姆连接通过熔焊实现。此外，该载体还以低欧姆安装在阴极半电池上。载体尺寸如下：网眼长为 13.2 mm，网眼宽为 6.3 mm，搭接宽为 2.4 mm，搭接厚为 1.5 mm。载体自由面积为 24%。

- 30 电解运行时的电压为 1.57 V，电流密度为 5 kA/m^2 。由阴极半电池排出的氧中的氢浓度小于 1 ppm。

实施例 3

在上述电解槽中，使用金属条网作为电流分配器，其网眼长为 6 mm，网眼宽为 3.4 mm，搭接宽为 1.3 mm，搭接厚为 1 mm。该金属条网经轧扁处理。轧制后的自由面积为 24%。将气体扩散电极置于电流分配器的一面上。在电流分配器的另一面上以低欧姆安装有粗网眼金属条网作为载体。电流分配器与载体的低欧姆连接通过熔焊实现。此外，该载体还以低欧姆安装在阴极半电池上。该载体尺寸如下：网眼长为 13.2 mm，网眼宽为 6.3 mm，搭接宽为 2.4 mm，搭接厚为 1.5 mm。载体的自由面积为 24%。

电解运行时的电压为 1.44 V，电流密度为 5 kA/m²。由阴极半电池排出的氧中的氢浓度小于 1 ppm。

实施例 4

在上述电解槽中，采用金属条网作为电流分配器，其网眼长为 6.2 mm，网眼宽为 3.4 mm，搭接宽为 1.1 mm，搭接厚为 1 mm。该金属条网经轧扁处理。压制后的自由面积为 35%。将气体扩散电极置于电流分配器的一面上。将电流分配器无载体地通过熔焊以低欧姆安装在阴极半电池上。

电解运行时的电压为 1.55 V，电流密度为 5 kA/m²。由阴极半电池排出的氧中的氢浓度小于 1 ppm。

表 1 结果一览表

实施例	按制造商数据的电流分配器的自由面积，%	厚度 mm	在 5 kA/m ² 电流密度时的运行电压
1（有载体的电流分配器，对比例）	68	0.4	2.02
2（有载体的电流分配器）	53	0.5	1.57
3（有载体的电流分配器）	24	1.0	1.44
4（无载体的电流分配器）	35	1.0	1.55

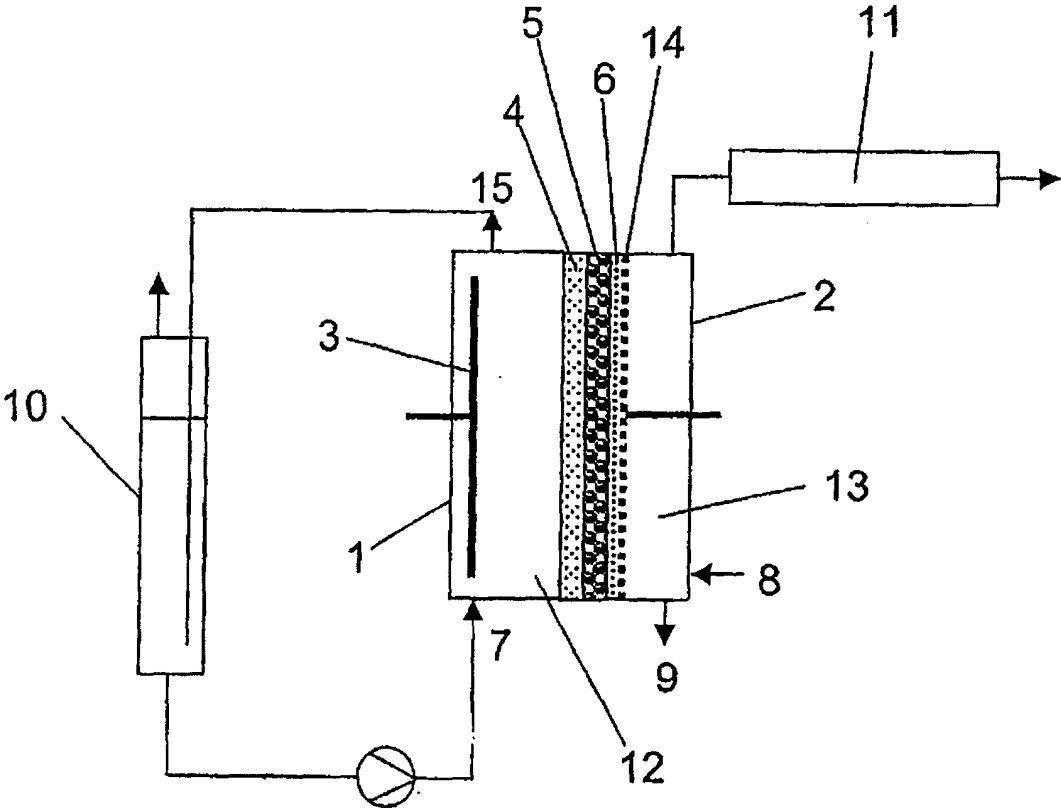


图 1