



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 92110051.5

[51]Int.Cl⁵

C25B 9/00

[43]公开日 1994 年 3 月 2 日

[22]申请日 92.8.26

[71]申请人 格里马机器设备制造公司

地址 联邦德国格里马

[72]发明人 汉诺·文斯基 赫尔曼·马特施纳

汉斯·西格尔

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代理部

代理人 范本国

C25B 11/02 C25B 1/46

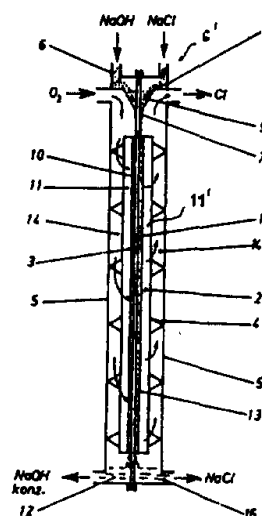
说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 用于产气式耗气式电解反应的电解槽及毛细狭缝电极及其电解方法

[57]摘要

本发明涉及一种用于产气式或耗气式电解过程和反应的电解槽以及一种毛细狭缝的电极, 还涉及一种电解方法。根据本发明毛细狭缝电极包括导向装置, 可以使在电极内的反应气体和电解液/渗透液分开传输。首先电极有一个窄的、亲水的内部区域, 紧贴在一个分离器上, 它的剩余区域制成疏水区。这样电解液/渗透液只能到达毛细狭缝电极靠近分离器的区域, 而远离分离器的区域与电解液/渗透液隔离开, 从而允许反应气体在其中自由流动。



权 利 要 求 书

1. 电解槽装置,用于产气式或耗气式电解反应,特别是用于氯碱电解或水电解,或作为发电的燃料电池,包括一种电解液和至少一个由至少一个分离器分离开的电极对,其中至少一个是毛细狭缝电极,其特征是,所述毛细狭缝电极(2,3,2A,3A)包括使电解液或渗透剂和反应气体分开引导的装置(10,13,11,11')。

2. 根据权利要求1所述的电解槽,其特征不在于,毛细狭缝电极(2,3,2A,3A)包括至少一个亲水的、电解活性反应区(10,13)和一个疏水的、电解惰性气体传输区(11,11')。

3. 根据权利要求2的电解槽,其特征不在于,紧靠着分离器(1)的亲水反应区(10,13)构成一个趋向内侧的电极部分,而一个远离分离器(1)的气体传输区(11,11')构成靠外侧的电极部分。

4. 根据权利要求2或3的电解槽,其特征不在于,所述毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的亲水反应区(10,13)是无缝隙地接触到分离器(1)上的。

5. 根据权利要求1至4中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)是由多个电极组件(23,23a)组成,沿基本上正交于分离器(1)布置的毛细狭缝(22)与该分离

器(1)相接触地设置,沿正交于分离器(1)布置的亲水反应区(10,13)的宽度(B)较小,最好是比挨着该亲水反应区(10,13)的电极元件(23,23a)的疏水气体传输区(11,11')的宽度小得多。

6. 根据权利要求5的电解槽,其特征是,亲水反应区(10,13)的宽度(B)最大为正交于分离器(1)的毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)宽度(b)的三分之一,最好约为四分之一。

7. 根据权利要求6的电解槽,其特征是,毛细狭缝电极(2A,2B)沿着相对置的外侧具有两个亲水反应区(10,13),是由位于毛细狭缝电极(2A,2B)中部的疏水的气体传输区(11)分隔开的。

8. 根据权利要求5至7中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,电极元件(23,23a)的厚度(D)是大约0.01至0.05毫米。

9. 根据权利要求1至8中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,毛细狭缝(22)的宽度(W)约为0.05至0.25毫米。

10. 根据权利要求1至9中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,垂直于分离器(1)的毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的厚度(D)至少是毛细狭缝(22)宽度(W)的十倍。

11. 根据权利要求1至10中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,电极元件(23,23a)具有呈条形平行于分离器(1)的亲水的和拒水的涂层,位于分离器附近的电极段亲水涂层的宽度(B)约为电极元件(23,23a)的剩余拒水涂层的宽度的四分之一。

12. 根据权利要求1至11中至少一个权利要求的电解槽,其

特征是,分离器(1)有一个导向元件,用于引导电解液或渗透输入到毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)内,尤其是输入到无缝隙地紧贴在分离器(1)上的该毛细狭缝电极的亲水反应区(10,13)。

13. 根据权利要求1至12中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,分离器(1)是一个隔膜或薄膜。

14. 根据权利要求1至13中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,每个毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)被设置为阳极和阴极,它们从两侧上无缝隙地贴附在分离电极对(2,2A,3,3A)的分离器(1)上。

15. 根据权利要求1至14中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,电解液或渗透液在毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的亲水反应区(10,13)内沿着沿分离器(1)及毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的界面形成一层膜。

16. 根据权利要求1至15中至少一个权利要求的电解槽,其特征为,分离器(1)一毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)正交配置,沿着分离器(1)且在毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)上面有一个分配装置(6',6,7,8,9),用于将电解液或渗透液以沉淀膜形式沿着分离器(1)输入到毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)。

17. 根据权利要求1至16中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,气体输入或气体输出室(14)位于侧向外侧和/或轴向上方,与毛细狭缝电极(2A,3,3A)的拒水气体传输区(11,11')是相通

的。

18. 根据权利要求 1 至 17 中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,所述电极对完全导电的。

19. 根据权利要求 1 至 18 中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,具有贴附在其上的作为阳极和阴极的毛细狭缝电极(2,3)的分离器(1)是平板形的,并与一个电解槽组件相连,多个在毛细狭缝电极(2,3)外侧面上,垂直间隔开的汇流条(4)构成顶在容纳一个电解槽组件的外壳(5)上的支撑及间隔元件。

20. 根据权利要求 19,其特征是,多个电池单元中每一个设有一个毛细狭缝电极对 2,3,它们中间夹有平行布置的分离器(1),最好电池单元间由可导电的分隔板(15)分隔开,其中互相对置的外壳的外侧板(19,20)用作电流传导元件。

21. 根据权利要求 1 至 20 中至少一个权利要求的电解槽,其特征是,在阳极(2,2A)和阴极(3,3A)之间有一个电解液室(21),该室壁构成可渗透电解液的分离器(1),而分离器与作为阳极(2,2A)或阴极(3,3A)的毛细狭缝电极无缝隙地装配在一起。

22. 根据权利要求 21 的电解槽,其特征是,多个平板形电极对(2,2A,3,3A)顺序布置,并且电解液室(21)在电极对(2,2A,3,3A)上面和/或下面互相沟通,使流体流上及/或流下电极对。

23. 根据权利要求 21 的电解槽,其特征是,一个第一电极对(2,2A,3,3A)中的一个毛细狭缝电极(2A,3A)同时又构成另一

电极对中的一个电极(2A,3A),这个毛细狭缝电极(2A,3A)沿着紧靠分离器附近相对置的外侧有两个亲水的反应区(10,13)。

24. 毛细狭缝电极,用于产气式或耗气式电解反应,特别是用于殷碱或水电解,或作为发电的燃料电池,具有多个间隔开的电极单元,它们中间构成毛细狭缝,其特征是,所述毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)包括使电解液或渗透液和反应气体分开引导的装置(10,13,11,11')。

25. 根据权利要求 24 的电极,其特征是,所述毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)包括至少一个亲水的,电解活性的反应区(10,13)和一个拒水的,电解惰性的气体传输区。

26. 根据权利要求 24 或 25 的电极,其特征是,一个分离器与所述亲水反应区(10,13)相接。

27. 根据权利要求 24 至 26 中至少一个权利要求的电极,其特征是,电极元件(23,23a)的厚度约为 0.01 至 0.05 毫米。

28. 根据权利要求 24 至 27 中至少一个权利要求的电极,其特征是,至少实质上互相平行装配的电极元件之间的毛细狭缝(22)的宽度(W)约为 0.05 至 0.25 毫米。

29. 根据权利要求 24 至 28 中至少一个权利要求的电极,其特征是,一个由毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的厚度所确定的电极元件(23,23a)的宽度 b ,至少是毛细狭缝(22)宽度(W)的十倍。

30. 根据权利要求 24 至 29 中至少一个权利要求的电极,其特

征是,电极元件(23,23a)的亲水反应区(10,13)的宽度(B)大约是电极元件(23,23a)宽度(b)的四分之一。

31. 根据权利要求 30 至 34 中至少一个权利要求的电极,其特征是,毛细狭缝电极(2A,2B)具有沿其外侧对立的两个亲水反应区(10,13),它们由位于毛细狭缝电极(2A,2B)中部的拒水的气体传输区(11)所隔开。

32. 一种特别适用于权利要求 1 所述电解槽的电解方法,用于在电解槽中进行产气式或耗气式电解过程,包括至少一个电极对,其中至少一个是毛细狭缝电极,该电极与另一个电极被至少一个分离器分隔开,其特征在于,电解液或渗透液与在处理过程产生的或消耗的反应气体,在毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)内基本上是分开传送的,电解液基本上不影响气体传输,而气体传输基本上不影响电解反应。

33. 根据权利要求 32 的方法,其特征是,在毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)里包括一个贴附在分离器上且充有电解液的亲水反应区(10,13),以及一个占毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的大部分且基本上与电解液隔绝的气体传输区(11,11'),反应气体基本上垂直于或平行于分离器(1),经收毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的毛细狭缝(22)上无电解液的拒水气体传输区(10,13),或穿过这个充有电解液的亲水反应区(10,13)排出。

34. 根据权利要求 32 或 33 的方法,其特征是,电解液或渗透液

只流入贴在分离器(1)上靠内侧的亲水反应区(10,13)内,接着在该亲水反应区(10,13)内产生毛细效应,而远离分离器(1)的拒水气体传输区(11,11')基本上与电解液隔开。

35. 根据权利要求 32 至 34 中至少一个权利要求的方法,其特征是,毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的电解液或水是由分离器(1)输入的。

36. 根据权利要求 32 或 35 中至少一个权利要求的方法,其特征是,电解液、或渗透液,尤其是水,基本上按垂直于反应气体传输的方向,沿着分离器(1)最好呈沉淀膜态输送到毛细狭缝电极的吸收电解质的亲水的反应区(10,13)内。

37. 根据权利要求 32 至 36 中至少一个权利要求的方法,其特征是,电解液在阳极(2,2A)和阴极(3,3A)之间存在的电解质室(21)内流动,电解质室(21)的壁作为可渗透电解质的分离器(1),电解液流经该壁,输入到毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的阳极和/或阴极。

38. 根据权利要求 37 的方法,其特征是,电解液沿着毛细狭缝电极(2A,3A)上带有的外侧对置的亲水反应区从两边贯穿分离器(1)输送。

39. 根据权利要求 32 至 38 中至少一个权利要求的方法,其特征是,毛细狭缝电极(2,3)的电解液或渗透液,特别是水呈现一种沉淀膜形式,沿分离器的表面输送。

40. 根据权利要求 32 至 39 中至少一个权利要求的方法,其特征是,分离器(1)表面的电解质或渗透液是从靠近毛细狭缝电极(2,3)的上部输入的。

41. 根据权利要求 32 至 40 中至少一个权利要求的方法,其特征是,反应气体从毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)的不渗透电解液的区域输出或输入的。

42. 根据权利要求 32 至 41 中至少一个权利要求的方法,其特征是,反应气体是从远离分离器(1)的毛细狭缝电极(2,3)的一侧输入或输出的。

43. 根据权利要求 32 至 42 中至少一个权利要求的方法,其特征是,从毛细狭缝电极(2,3)上面输入的电解液或渗透液的沉淀膜在该毛细狭缝电极(2,3)里在整个毛细狭缝电极(2,2A,3,3A)靠在分离器(1)上的一侧上扩散,并以此方式保持;而反应气体经由疏电角解液或渗透液、特别是拒水的毛细狭缝电极(2,3)的毛细狭缝(22),沿基本上垂直于分离器(1)的方向输出或输入。

说明书

用于产气式耗气式电解反应 的电解槽及毛细狭缝电极及其电解方法

本发明涉及一种电解槽，用于产气式或耗气式电解反应和过程，特别适用于氯碱电解或充氢电解，或作为燃料电池，它包括一种电解液，和至少一个通过至少一个分离器分隔的电极对，其中至少一个电极是毛细狭缝电极，本发明进一步涉及一个毛细狭缝电极以及一种用于产气式或耗气式电解过程的电解方法。

对于电解的效率，例如对于获得氢氧化钠溶液，氯，氢或过氢氧化化合物的金属氯化物或水电解的情况，所使用的电极具有很重要的意义。这些电极应具有尽可能低的电阻值，从而使来自阳极和阴极间的反应区的反应气体有可能实现快速输入或快速输出。

在目前的具有高活性电极原材料的氯碱电解和水电解装置的一般电极结构中，由于在活性区域电解液的气泡负荷和电极的气泡覆盖，显然是效率不高的。

直到现在电化学过程所用的气体扩散电极大部分具有生产成本高的缺点，而且在充有电液体的槽中，富有气体、多孔的电极遭到缺

乏物质交换的困难。电极/隔膜/电极组合所具有的比较低的强度,以及部分地不均匀分流现象限制了技术性能仅在较小的单元上实现。生产和在工业上使用非常薄的和稳定的电极就要求更先进的耗资的工艺。

近来,一种用于氯和氢氧化钠溶液生产的沉淀薄膜装置式电解槽已经是众所周知了。在这种工艺中根据 Ag/PTFE(“化学工程师技术”,第 60 卷,1988 年,第 7 期,第 563 页)的记载,采用了一种非常薄的、耗氧的和多细孔的阴极。其中一方面氧气被输入多细孔的电极,同时另一方面弱碱从上方经过这个电极和隔膜之间,并且作为富含的氢氧化钠溶液离开电解槽的缸底端,而阳极由活性分层钛延性金属按传统的电极构成,和阴极一样以一个大约 0.6 毫米宽的缝隙距隔膜布置,并从上至下被浸透。所产生的氯由阳极向后方放出,并且由一个外部限定的无液体空间输出。

国际专利申请 WO91/00379 公开了一种用于产气式电解过程的电解槽,针对气体从活性区输出及较高电负荷的问题,该文献提出了利用至少一个毛细狭缝电极的方法予以解决。也就是说,通过确定毛细狭缝的一个合适的尺寸,使气泡的运动方向根据充有电解液的电极沿着基本上垂直于隔膜或沿着阳极和阴极间电子场的方向移动,但是这种办法对于解决前述问题仍然没有揭示出令人满意的途径。

因此本发明的目的是提供一种改善前述装置的电解槽,在大量

降低欧姆电阻的同时,改进物质传输能力,及制造简单,并以大活性表面和电解槽尺寸工作。

本发明的进一步目的是提供一种用于构成电解槽及用于电解过程的改进的毛细狭缝电极,该电极具有明显改善了的使用性能,尤其是具有非常好的物质传输性能和显著降低的欧姆电阻。

本发明的又一个目的是提供一种在电解槽中进行产气或耗气的电解液反应和过程的电解方法,通过该方法能改善具有至少一个毛细狭缝电极的电解槽的功率参数,特别是能改进欧姆电阻值和物质传输参数。

上述发明目的是根据本发明在上述类型的电解槽这样实现的,即设置了分离地引导电解液或渗透液及反应气体的细狭缝电极。

为了对电解液或渗透液以及对反应气体分别地导向,在电解槽中设置了至少一个薄的紧邻所述分离器的亲水电解活性反应区,和一个宽的拒水的电解惰性气体传输区。紧邻该分离器的亲水反应区构成一个与分离器相邻的电极区,同时远离该分离器的气体传输区构成一个与分离隔开的电极区。

法国专利说明书 *FR-PS2308701* 公开了一种由金属氧化物制成的可折射的电极,包括一个亲水的所谓活性部分和一个拒水的导气和液体的部分,该电极被浸入电解液中,并由一个隔膜或一个薄膜分隔开,或者使用一个分离器使电极限定出第二个充有电解液的空间,而与此相对应的另一个空间是与电解液体隔开的,反应气体由该

空间输出,然而在其中还没有涉及到毛细狭缝电极,这种毛细狭缝电极主要特征正在于通过虹吸作用在电极内部产生电解液极为均匀的分配。此外在制造电极时,必须带有一定的微孔,费用高昂和关闭电解槽后清除微孔内的剩余气体是较困难的。

通过本发明的一个优选实施例可明显降低电阻值,亦即使毛细狭缝电极的亲水反应区与分离器形成无缝隙连接的布置。

毛细狭缝电极主要由多个具有间距的和基本上互相平行布置的电极组件组成,电极组件构成了基本上垂直于分离器的毛细狭缝,并与分离器接触地布置,其中反应区的尺寸(宽度)沿垂直于分离器的方向较小,最好是小于紧连着反应区的电极元件的气体传输区的宽度。

值得推荐的是,电极元件或毛细狭缝电极在其约 $1/4$ 电极元件宽度或 $1/4$ 毛细狭缝电极厚度上作成亲水区,而其余部分作成拒水区。为此,所述反应区设有一个亲水的结晶涂层,而所述传输区具有一个拒水的涂层,例如一个油脂涂层或一个带有一层拒水塑料聚合物的涂层。

在另一个根据本发明的优选实施例中,电解槽的条状电极组件的厚度(平行于分离器的尺寸或沿毛细狭缝的宽度方向)约为 0.01 至 0.5 毫米,而在间隔的电极元件间的毛细狭缝的宽度约为 0.05 至 0.25 毫米,一个毛细狭缝电极的厚度(或垂直于分离器的电极元件的宽度)至少是毛细狭缝的十倍。而毛细狭缝的宽度尤其取决于方

法,运行的温度,运行的压力和所使用的电解液或渗透液。上述的参数均可以彼此无关地用于毛细狭缝电极。

毛细狭缝电极的电极元件最好具有一个例如与德国专利 DD—PS285127 或 DD—PS285128 一样的构型,具有平行于分离器的亲水区,在一个较大的与亲水层紧连的外侧具有拒水区如涂层区,而具有亲水特性的与分离器相邻的部分的宽度大约是其余的拒水涂层电极元件宽度的四分之一。

一种优选的电解槽结构是这样实现的,所述分离器是毛细狭缝电极的电解液或渗透液输入用输入元件,尤其是将电解液或渗透液输入到无缝隙地紧贴在分离器上的该电极反应区上。根据这一结构方式,毛细狭缝电极的气体传输拒水区域,即该毛细狭缝电极的这个较大的区域可以与电解液或渗透液隔开,并且实际上只用来输入或输出反应气体。

分离器可采用有利的形式即薄膜或相应的隔膜形式。例如在水电解液情况下,选用一个电绝缘网体或格栅体以保证短路时足以分隔开阳极和阴极。

一个有利的电解槽实施方式是,该电解槽由于特别小的总厚度导致了结构非常紧凑,它是这样实现的;阳极和阴极这两个毛细狭缝电极是分立地无缝隙地装在分隔该电极对的分离器装置上,因此阳极和阴极仅靠分离器分隔,并且连接到一个电解槽单元中。这样的一个电解槽特别适用于氯碱电解和水电解。为此在垂直安装的分离器

的整个跨度上及一个或多个毛细狭缝电极的上面直接地装有一个电解液或渗透液的毛细分配器,这也就是说,一个尤其适用于氯碱电解和水电解液的电解槽,根据本发明的一个较佳实施方式,分离器和在其上无缝隙安装的一个毛细狭缝电极或多个毛细狭缝电极是垂直设置的,沿着该分离器在毛细狭缝电极上面覆盖一个漏斗槽形的分配器装置,用于输入电解液或渗透液,这些液体沿分离器的至少一个平板形表面流动,因此电解液或渗透液(特别是水)沿着毛细狭缝电极或电极对的亲水反应和分离器之间的界面形成一个薄膜。

为了实现反应气体的快速输入或输出,依照本发明的另一个实施方案,在毛细狭缝电极的拒水区域外部边侧或轴向上部提供一个气体输入或气体输出空间。

本发明提供了一种简单的电解槽结构,例如水电解的一个双极SPE(固态聚合物电解)沉淀薄膜电解装置,可以带有一个具有完全导电能力的电极对。

本发明还提供了—个有利的电解槽结构,特别适用于氯碱电解或水电解液,包括一个分离器和在其上无缝隙安装的平板形的毛细狭缝电极对,并用毛细狭缝电极连接到一个电解槽单元中,在毛细狭缝电极对外侧的大量侧向垂直地间隔开的电流引线,在毛细狭缝电极对和一个容纳电解槽单元的外壳之间构成了支撑和间隔组件。在这样一种实施方式中,分离器不必要非用自身具有机械载重能力的构件,因为毛细狭缝电极本身是硬的并仍然具有弹性依靠性,特别在

作为毛细狭缝电极的阳极和阴极位于分离器的两边实施的情况中，它们具有机械稳固性能，因此该分离器能够做得很薄，且能形成机械上的相对稳定。这一措施导致了电解槽厚度的进一步减少，并且允许选用作为分离器的材料也扩大了，可以考虑那些适于电解的但迄今为止尚未用过的材料，但是使用这些材料制成的分离器不允许用作独立的、机械坚固的和能载重的构件。

根据本发明的又一实施例提供的一种在一壳中具有高组装密度的电化学电解槽，尤其用于垂直结构的 SPE 电解装置，它也是这样实现的：设置了多个电解槽单元，每一个单元均包括一个毛细狭缝电极对，其中夹有呈平板布置的分离器，单元间最好是由导电的隔板分隔开，外壳的对置的壳壁可构作为电流传导元件。在这种情况下，本发明提供了一个与传统的水平结构相反的 SPE—电解装置的垂直结构，从而可产生一个水沉淀薄膜（渗透），而且由此提供了一个更大的电极表面，其中该毛细狭缝电极的亲水反应区保持住以膜的形式出现的待分解水。

根据本发明又一个实施形式，电解槽最好作为双极燃料电池，在阳极和阴极之间有一个电解液室，它的板壁构成电解液可渗透的分离器，并且无缝隙地与每个构成阳极或阴极的毛细狭缝电极相连接。最好是多个平板形电极对相继布置，电解液室在电极对的上面和/或下面形成彼此沟通。从而使第一个电极对中的一个毛细狭缝电极同时构成下一个电极对中一个电极。

根据本发明又一个实施形式，在装置内部装有的毛细狭缝电极，沿其对置的每个外侧具有一个亲水区域，这样的毛细狭缝电极就具有两个外围上的亲水的反应区域，中间由拒水的气体传输区分隔开。

为解决所述发明任务，与电化学电解槽范围中确定的构型及确定的应用无关地提供一种用于产气或耗气电解过程及反应的改进毛细狭缝电极，根据本发明该毛细狭缝电极设置了用于分开引导电解液及反应气体的装置。

这种由多个平行布置的，有间隔的电极元件组成的毛细狭缝电极，元件之间构成毛细狭缝，具有象德国专利 DD—PS285127 或 DD—PS285128 所公开的相同的构型，由多个薄片，带，薄膜条带或类似物构成。为了改进反应气体输入或输出，在其中电解的物质传输不会受到阻碍，根据本发明是这样达到的：电极元件至少具有一个窄的、最好用于靠分离器布置的亲水反应区，在反应区中电解液或渗透液在毛细作用下被接收和留住，同时还具有一个由此向外紧邻着的拒水气体传输区，由于其不吸潮的、拒水的构形，特别是有涂层，可与电解液或渗透液实际上隔绝，通过避免了电极有效表面受气泡的阻碍，从而减小了毛细狭缝电极的欧姆电阻值，同时可保证在电解反应区内实现快速输入和输出反应气体，而不会在气体传输过程使该反应区受到障碍。

最好，具有间隔的电极元件的厚度取值范围为 0.01 至 0.05 毫

米,和/或取决于在电化学过程范围内该毛细狭缝电极的应用,也就是说取决于电化学方法,运行温度,运行压力和电解液,相邻电极元件间的毛细狭缝的宽度大约为0.05至0.25毫米,和/或该毛细狭缝电极具有一个厚度(相应于该电极元件的宽度),该厚度至少相当于毛细狭缝宽度的十倍。亲水反应区呈条状构成在电极元件的至少一面上,最好具有电极元件总宽度(相应于毛细狭缝电极的厚度)的大约四分之一宽,而毛细狭缝电极的其余部分实际上作为非电解(或非渗透)的气体传输区利用,并带有拒水的涂层,例如利用油脂或疏水的塑料聚合物的涂层,阻隔电解液或渗透液。而亲水区可采用例如一种吸引电解液的结晶的涂层构成。

为实现所述发明目的,提供一种改进了的电解方法,它可以减小欧姆电阻值,改进物质传输以及具有高功率参数值和改进运行条件。在本文开始所述类型的一种方法中,根据本发明将这样来解决:电解液或渗透液,和相应的或要消耗的反应气体至少主要是在毛细狭缝电极的内部分开传输的,并且电解液不影响气体传输,而气体传输基本上不影响电解反应,这种影响无论如何是微不足道的。

在毛细狭缝电极内部有一个位于其内部紧贴着分离器,且充有电解液或渗透剂的反应区域,同时包括一个占毛细狭缝电极绝大部分、基本上不吸潮的气体传输区,反应气体基本上与分离器垂直地通过毛细狭缝电极的毛细狭缝的疏水空间传输到其充有电解液的反应区,或者从充有电解液的反应区通过毛细狭缝电极的气体传输区排

出。

根据本发明方法的又一个优选实施方案,电解液或渗透液只传输到位于分离器侧的一个内亲水反应区上,并在那里形成一个薄的液体膜,该膜在反应区内呈毛细蔓延,而毛细狭缝电极离开分离器的拒水区、或者说在这个区内的毛细狭缝,将保持与电解液或渗透剂无关的状态。

另外,有利的是毛细狭缝电极的电解液或渗透液将通过分离器输入。

根据本发明的又一实施方案,电解液或渗透液基本上沿着垂直于气体传输的方向,沿着分离器或沿着分离器与电解液或渗透液之间的一个界面通过该毛细狭缝电极流动,以及流到毛细狭缝电极的亲水反应区域。

此外,本发明主题的有利构型,尤其是根据本发明的方法,被描述在从属要求中。

本发明主要涉及的是提供一种毛细狭缝电极,在其中电解液和在电解过程中所产生的或消耗的反应气体能分开传输,因此电解液或渗透剂不会妨碍反应气体的传输,并且反应气体也不会影响电解反应。为此使用这样的毛细狭缝电极,它使电解液或渗透液只在一个靠近分离器的,最好是贴在分离器上的亲水反应区内流动,而在离开该分离器的毛细狭缝电极区具有一个疏水特性,因此在这个疏水区内的毛细狭缝与电解液或渗透液保持隔绝。电解液向毛细狭缝电极

的输入可通过该分离器实现,例如,当电解液室的板壁构成分离器或在 SPE 一水电解液的情况,电解液则渗透分离器。电解液/渗透液(尤其是水)的输入也可以以沉淀薄膜的形式沿着朝向毛细狭缝电极的分离器表面进行,特别是从上面靠近毛细狭缝电极上部的地方输入。而反应气体将通过毛细狭缝电极中的区域输出或输入并与电解液或渗透液隔绝开,合乎目的是该区域位于毛细狭缝电极离开分离器侧。

一个特别有利的方法是由毛细狭缝电极上方借助于分离器导入的由电解液或渗透液构成的沉淀膜、在该毛细狭缝电极中扩展在这个靠着分离器的整个侧(亲水反应区)上,并以此形式被保持,而反应气体通过毛细狭缝电极的与电解液或渗透剂隔绝的疏水毛细狭缝区,基本上垂直于分离器被输出或输入,在其中也可以通过一个储气室或输入空间进行,这些室位于毛细狭缝电极的拒水气体传输区域上部。所述分离器最好采用薄膜或隔膜形式,两个电极中至少有一个是基本上紧贴在分离器上的毛细狭缝电极形式的结构,这个毛细狭缝电极包括多个互相平行布置的电极元件,它们之间的间距是这样确定尺寸的,即能产生一个毛细效应。

对于分别传输电解液或渗透液和反应气体的毛细狭缝电极的引导装置,最好是由一个窄的、紧贴在分离器上具有电解活性及亲水性的反应区,及毛细狭缝电极其余的离开分离器部分的具有疏水特性,最好具有相应涂层的拒水区组成。如果毛细狭缝电极确实无缝隙地

紧贴在分离元件上构成一个封闭的电解膜,则可实现所需的电解槽或毛细狭缝电极的最佳功率参数值。该无缝隙装置起到一个大量降低电阻值和显著改善物质转换反应水平的作用,并且显著提供了毛细狭缝电极或电解槽和电解方法的效率。在这种情况下避免了在毛细狭缝电极和分离器之间存在中空的或夹缝空间,由此避免了气体聚集和气泡凝固在分离器和毛细狭缝电极之间,这些气体、气泡可能会形成对电绝缘的气体膜阻碍电解。此外,在分离器的两侧无缝隙地贴有两个毛细狭缝电极,就产生了高的机械强度。

在电解槽的一个合理结构中,一个电解质的毛细分配器横跨于垂直装配的分离器整个跨度上,直接覆盖于毛细狭缝电极的上面。在毛细狭缝电极离开分离器的一侧上可与一个气体输出或气体输入室相连接。

其优越性可从下面的措施得到证实,电极元件的厚度范围最好取为 0.01 至 0.05 毫米,毛细狭缝的宽度则取决于电解的方法,运行的温度,运行的压力和电解液或渗透液的种类,选在 0.05 至 0.25 毫米之间。电极元件的宽度同时也是毛细狭缝电极的厚度,至少应为毛细狭缝宽度的十倍。

如果阳极和阴极只通过分离器分离,并且连接到一个电解槽单元中时,则电解槽的厚度将大大减小。一个这样的电解槽特别适用于氯碱电解和水电解。如果反之,电解液由电极间的一个电解室被输入,这样做是合适的,将电解室的墙板作为可渗透电解液的分离器,

这使电解液只能在电解液室内以及分离器内流动,并流经与之相接的具有毛细狭缝电极活性反应区域的界层。在这一实施方案中不可以提供这样一个电解槽,多个带有夹在其间的电解液室的阳极了阴极与一个电解槽单元相接,而各电解液室之间对液流相互连通。

下面再总结地说明一下本发明的作用方式。

传统的毛细狭缝电极(一般是水平放置的)的毛细管是填在带电电解液的电极间的。这也就是说,传统的毛细狭缝电极的毛细狭缝内完全吸满了电解液或渗透液,这是毛细效应的结果。在电解液或渗透液的不均匀输入情况下,特别是以沉淀膜形式输入时,毛细狭缝电极因此有可能在整个电极表面和它的整个厚度上提供一个电解液或渗透液的均匀分配。当一方面,即希望一个大的活性电极表面浸透电解液或渗透液,但阻碍了另一方面、即阻碍了毛细狭缝电极完全被电解液或渗透液充满,及阻碍反应气体通过该毛细狭缝电极输入或输出,其结果是,气泡在电极的活性区内明显地减弱了电解反应的强度,在电解液中产生的气体或需要的气体会产生气泡,它们必须由毛细狭缝向外部迁移。在一个产气式电解反应过程中,在电极的反应区内生成的气泡依靠电解液或渗透液表面的压力,使电极元件的狭缝中部的固态部分极其猛烈地向外挤出,紧跟着产生一个固-液态的高的物质移动,因此通过减少能斯脱式层厚产生一个高的物质转换过程。

为了避免:在电极内部的气体隔绝效应使电流需求增大,或使电流输出减少,及气泡损害电解反应过程,根据本发明提供一种具有导

向方式的毛细狭缝电极,电解液或渗透液,反应气体在电极内部保证分别被加以引导。这种导向方式最好是将电极分开为一个亲水的反应区和一个疏水的气体传输区,这些区最好通过一个相应的亲水的或拒水的涂层构成,其中毛细狭缝电极的亲水部分只是在一个窄的区域内,它紧靠在分离器上,这使毛细效应被增强且在该区域内确保了电解液或渗透液的扩散。其余的拒水部分即毛细狭缝电极的较大部分解除了毛细效应,因此该气体传输区与电解液或渗透剂隔绝,从而使气体在电解活性区与毛细狭缝电极离开分离器的一侧之间的传输无阻。这种可实现的毛细狭缝电极无缝隙地紧贴在分离器上的方式提供了一种紧凑的结构方式。此外将分离器作为机械承受力大的构件是不必要的,因为毛细狭缝电极本身坚硬柔韧,它作为阳极和阴极位于分离器的两侧,能承担机构稳定性,从而使电解槽包具有足够的机械强度,因此分离器本身可以做得薄些,并且相对不稳定。这就导致如此建立的电解槽的厚度又一次减小,此外还允许为分离器材料提供一个最佳选择,只需考虑电化学方面,不必要考虑机械性能方面的要求。

为了能将在毛细狭缝电极内生在的气泡带走,或更好地向毛细狭缝电极的亲水反应区引导,最好取反应区宽度约为电极元件宽度或毛细狭缝电极厚度的四分之一,最好使电解液或渗透液在此亲水反应区内是粘附的和稳定的。电解液或渗透液应该沿着分离器呈现其薄膜形式,也就是说沿电流和电场方向,垂直于分离器呈现一个最

小延伸。其次在与电解膜的连接处上毛细狭缝电极的毛细狭缝应是无电解液的。以此方式在电解膜(或渗透膜)里产生的反应气体畅通无阻地由毛细狭缝电极逸出,或从周围无阻碍地传送到该电解膜上。反应气体和电解液(或渗透液)的分开引导因此得以这样实现,毛细狭缝电极具有一个窄的、亲水的区域或涂层,能吸引电解液(或渗透液),并且分配电解液或渗透液到一个与分离器相接触的平面复盖膜上,同时毛细狭缝电极还具有一个宽的拒水区域或涂层,因此实际上电解液(或渗透液)不能进入毛细狭缝电极的这个区域,所以该区适于气体自由传输。

下面根据实施例和对应的附图对本发明进一步加以说明:

图 1,沉淀薄膜电解槽的横断面,图解说明根据本发明的第一个实施方案的具有耗氧阴极且适用于氯碱电解液的电解槽;

图 2,图解说明根据本发明另一个实施方案的一种水电解液双极 SPE 沉淀膜电解槽;

图 3,图解说明根据本发明又一个实施方案的一种带电解液室的双极燃料电池的一个横断面,以及

图 4,图解说明根据图 1 至图 3 的电解槽的毛细狭缝电极装置的一个放大的单元。

图 1 说明了作为沉淀膜装置的电解槽用于氯碱电解液,具有耗氧式阴极,图 1 显示了横截面。这样一个电解槽的详细结构细节表示在图 4 的图解透视图,电解槽具有一个位于其中部的平板式的、

电解液可贯通的和可气体渗透的分离器 1, 在分离器的两侧配置有同样在其整个构形上为平板形的毛细狭缝电极: 阳极 2 和阴极 3, 两电极无缝隙地紧贴在分离器上。在毛细狭缝电极 2 和 3 的另外侧, 通过具有垂直间隔的电流导线 4 将电极支撑在电解槽外壳 5 的内壁上, 弱碱液是从上面通过一个将电解液导入到分离器 1 上表面附近形成一个沉淀膜的毛细分配器 6' 导入的, 分配器 6' 是由一个分配室 6, 一个分配室底部 8 及一个毛细分配器 7 组成的, 在分配器底部 8 侧连接了一个用于在电解液整个宽度上或分离器 1 整个宽度上对导入的电解液作水平控制的楔形分配器导槽 9。分配器 7 的作用是使电解液沉淀膜沿分离器表面具有均匀的厚度, 毛细分配器 7 的缝宽取决于所要求的电解液量。

作为阳极了阴极的两个毛细狭缝电极 2 和 3 的结构从图 4 可清楚地看出, 一个与分离器 1 接触的位于内部的条形段构成一个亲水的反应区域 10 及 13, 在该区内的沉淀膜—电解液由于毛细狭缝电极 2, 3 的毛细效应, 而在毛细狭缝 22 (见图 4) 中被吸收和留住, 而毛细狭缝电极 2, 3 其余的从亲水反应区 10、13 向外延伸的区域构成一个拒水的气体传输区 11, 11', 其拒水特性, 特别是拒水涂层的作用超过了毛细狭缝电极 2 或 3 的毛细狭缝 22 的毛细效应, 因此设为气体传输区 11, 11' 的拒水电极段可与电解液隔开, 而沉淀膜—电解液呈窄的、尽可能薄的膜态沿着分离器 1 在毛细狭缝电极 2、3 的亲水反应区 10、13 内扩散。因此所产生的电解液—沉淀膜由与分离器 1

相接触的阳极 2 或阴极 3 的、在垂直方向上通过电解液的毛细狭缝结构的亲水反应区 10,13 所接收,分离器是一个薄膜或一个隔膜,从外部向电解槽输入带有小压力的氧气,它经过一个气体导入室 14 到达拒水的阴极 3 的气体传输区 11 的毛细狭缝 22。浓缩的电解液呈沉淀膜形式向下流动,并且从位于电解槽底部的一个搜集室 12 输出。在图 1 右侧阳极部分具有一个相同的功能。分离器 1 两侧的两个毛细狭缝电极 2、3 的结构是一样的。通过分配器 6' 输入氯化钠溶液,由电阳极 2 的亲水反应区 13 出来变成电解反应结果的氯气经由阳极 2 的毛细狭缝 22 进入邻近的气体输出室 14,然后从那里输出到外面。而稀盐液将从电解槽底部的搜集室 16 被排走。

毛细狭缝电极的本身结构可采用不同的方式,例如与德国专利 DD—PS285127,DD—PS285128 中所揭示的结构相同,该毛细狭缝电极 2、3 中每一个包括板状并行的电极元件 23,它具有窄条式构形,为了形成各毛细狭缝 22,电极元件 23 由波形间隔电极元件 23a 沿分离器 1 主平面方向互相隔开。在亲水反应区 10.13 内电解液也能垂直地流过毛细狭缝电极 2,3 因为所述波形间隔电极元件 23a 在亲水反应区 10,13 内沿与分离器 1 平行的垂直方向上并不阻碍毛细作用的发生。

不言而喻,其它的电极构形如薄片式,带式或箔带式,具有整体卷边、型面等,也可以被选择,例如由现有技术(参见国际专利 WO91/00379)所公知的那种构形。在目前的该实施例中,在这个电

极区域中的不间断的电解液膜是通过其每个内部的亲水反应区 10、13 与分离器 1 的紧密相贴形成的。而毛细狭缝电极 2、3 的气体传输区 11,11' 的拒水结构则反之,在毛细狭缝电极 2、3 的这个区域不吸潮的效应抵消了毛细效应,因此在气体传输区 11,11' 中的电极与电解液是隔绝的。

根据一个优选的实施形式,电极元件 23 或间隔电极元件 23a 的厚度 d 取为 0.01 至 0.05 毫米,毛细狭缝 22 的宽度 W 取决于电解方法,运行的温度,运行的压力和电解液的种类,范围取为 0.05 至 0.25 毫米。毛细狭缝电极 2,3 的宽度同时也是厚度用 b 表示,至少取为毛细狭缝 22 的宽度 W 的十倍。

在毛细狭缝电极 2,3 阳极侧和阴极侧的亲水反应区 10,13 内的电解质应尽可能薄些。亲水反应区 10 或 13 的宽度 B 约为电极元件 23 或 23a 的宽度 b 的四分之一,也就是说,约为电极厚度的四分之一。

利用借助于一种吸收电解液的、亲水的、最好是结晶的涂层构成的亲水反应区 10,13,在毛细狭缝电极 2,3 内部构成了一个隔离电解液和反应气体的导向装置。同时毛细作用在这个区域内增强,在电解液膜厚度较薄时,将会形成电解槽的大多数组件单位时间内具有相当高的通过能力的可能性。在阴极侧用于输入氧气,在阳极侧用于输出氯气的电极元件 23,23b 的拒水部分由电极元件 23,23a 上局部表面上的合适的不吸潮涂层,例如油脂或疏水的聚合物涂层构成

。电流是通过直接装在毛细狭缝电极 2,3 拒水部分外侧上的汇流条 4 输入的。气体经由电极的传输最好是沿着垂直于分离器 1 的方向进行的,即沿着连到个侧搜集室 14 的阳极 2 和阴极 3 之间的电场方向移动,这种布置也可以放弃,正如一个后面将要描述的本发明的一个实施例那样,反应气体从毛细狭缝 22 的拒水区向前上方传输,输出到毛细狭缝电极 2,3,即沿着大致平行分离器 1 的方向排出。

图 2 显示了 SPE(固态聚合物电解质)一电解槽,即一种由多个带有固态电解液的电解槽组件组成的电解槽集合体,它具有包括阳极 2 和阴极 3 的毛细狭缝一电极对,例如通过一个具有电解性质的隔膜将它们分离开。

传统用于水电解方式的 SPE 一电解槽通常包括一个作为分离器的隔膜,该隔膜具有作为两侧涂层用于构作阳极与阴极的多孔薄电极。为了将水分解,一般将电解槽单元水平布置,水只能在上侧流动,由于表面积小,这种装置只具有较小的功率。

在本实施方式中依靠与图 1 和图 4 结合所描述的毛细狭缝电极装置,可完成一个垂直布置的、结构相当紧凑的水沉淀膜一电解槽装置。这种简单、紧凑结构的前提在于:构成无缝隙地贴在分离器 1 上的毛细狭缝电极的阳极和阴极 2,3 的电极元件 23(如参见图 4)是完全导电的,其中在这里也将毛细狭缝电极 2,3 分成亲水的亲水反应区 10 及 13,和较大的拒水气体传输区 11,11'(同前如述)。

在这种情况下,毛细狭缝电极 2,3 的亲水反应区 10 及 13(用于积蓄和吸收作为分解渗透液的水)以薄膜形式出现,并且保持这一水膜,而毛细狭缝电极 2,3 的拒水性的气体传输区 11,11' 排斥水,并用于分别排出氧气和氢气。这样以实质上较大的电解槽尺寸,在减小的电解槽欧姆电阻值及为此通过将毛细狭缝电极无缝隙地紧贴在隔膜 1 上的情况下,实现了电解槽效率的显著增高。根据图 2 的 SPE—电解槽在目前情况下具有三个平行串接起来的电解槽单元,每个均由中间夹有隔膜 1 的毛细狭缝阳极和毛细狭缝 阴极组成。在双极式电解槽集合体中的每个电解槽单元由薄的、导电的分隔板 15 相连接。

在这个实施例中,电流直接可输入到毛细狭缝电极 2,3,电解液室和在侧向外部的 气体输出空间可全部省去,这样电解槽底部平面可缩小,从而得到一个非常紧凑的电解槽集合体。在这种情况下,阳极侧所需用的纯水是从毛细分配器 7 输入的,以此方式,SPE—电解槽仍然可以用垂直的电极布置运行。过剩的水经由搜集器 18 流出电解槽。外壳壁 19,20 同时也是阳极侧或阴极侧的电流引线。

图 3 显示了又一个实施例,这是一个用于产生电流的双极式燃料电池的垂直截面,关于用作阳极 2 或阴极 3 的毛细狭缝电极构造的细节正如同前面对图 4 的描述,在此处为三个电解槽单元,每一个均由阳极 2、阴极 3 和至少一个分离器 1 及所属的电解液输入装置组成,该三个电解槽单元共由二个电极对构成,每个电极对具有位于内部的、与电解液及分离器 1 相邻的亲水反应及其余的拒水气体传

输区的毛细狭缝电极。位于内侧的电极,即毛细狭缝阴极 3A 和位于内侧的毛细狭缝电阳极 2A 组成了又一个电极对和电解槽单元,因此内侧的电极 2A,3A 中每一个都属于两个电解槽单元,为此阳极 2A 和阴极 3A 的两侧均在其一个边缘区域中涂有亲水性涂层,则沿着其两边平板式平行外表面均具有亲水反应区 10,13,而阳极 2A 和阴极 3A 的内部中心区域 11 则构成为拒水的垂直气体传输区,气体从这里垂直地排出,在这种情况下,在各毛细狭缝电极 2,3,2A,3A 的亲水反应区 10 的外侧,均设有分离器 1,这样各电极对 2,3A,3,2A,2A,3A 均靠两个分离器 1 分离开,这里每个电极对还包括一个电解液室 21。以此方式形成的三个电解液室 21 在毛细狭缝阳极 2,2A 及毛细狭缝阴极的上流侧与下流侧上相互沟通,电解液或生成的水从下向向上在其中流过(见图 3 箭头所示方向),阳极 2,2A 和阴极 3,3A 的亲水反应区 10,13 是可润湿的,且该处形成电解反应的场所,而剩余的拒水的气体传输区 11 用作为燃料电池的氢气和氧气反应气体的输入输出通道。

燃烧材料例如氢,将在一定压力下输入到阴极 3,3A,而氧或空气对将在一定压力下输入到阳极 2,2A。这里将不再进一步描述的、与外侧电阴极 3 或阳极 2 相接的可导电的外壳壁 19,20 用作电流引出端,如果是碱性的低温电解槽,阳极可由掺杂钛的镍构成,阴极由掺杂镍的银构成,则毛细狭缝电极 2,2A,3,3A 的亲水反应区 10 与工作温度及所使用的电解质有关地设有相应的催化剂。在其它实施

方案情况下,在分离器 1 上也可设有催化剂,并且毛细狭缝电极 2, 2A, 3, 3A 单独用作物质交换以及对称的电流传输线。

与图 2 所示的水电解槽的实施例相比较,这里省去了可导电的隔板 15,这样燃料电池的电解槽单元与内侧电极 2A, 3A 的多价使用相结合,可以使其厚度减小大约 50%。

根据本发明方法,毛细狭缝电极以及包括这样的毛细狭缝电极所制成的电解槽装置被非常密地叠放在一起,实现了大面积电解液反应器。除其紧凑性外,这种电解液反应器还有一个优点,即它比现有的电解槽具有低得多的欧姆电阻,因此可在较大电流或较小电损耗下工作,并且不仅单位时间的物质通过量提高,而且每个电解槽装置的效率也得到改善。

电解液通过量的进一步提高表明,电解槽装置可以在更高压力下去这行,毛细狭缝电极的制造可以机械化,因此非常有效益。它的坚固性能很高,从而该毛细狭缝电极和电解液槽装置可具有寿命长的优点。

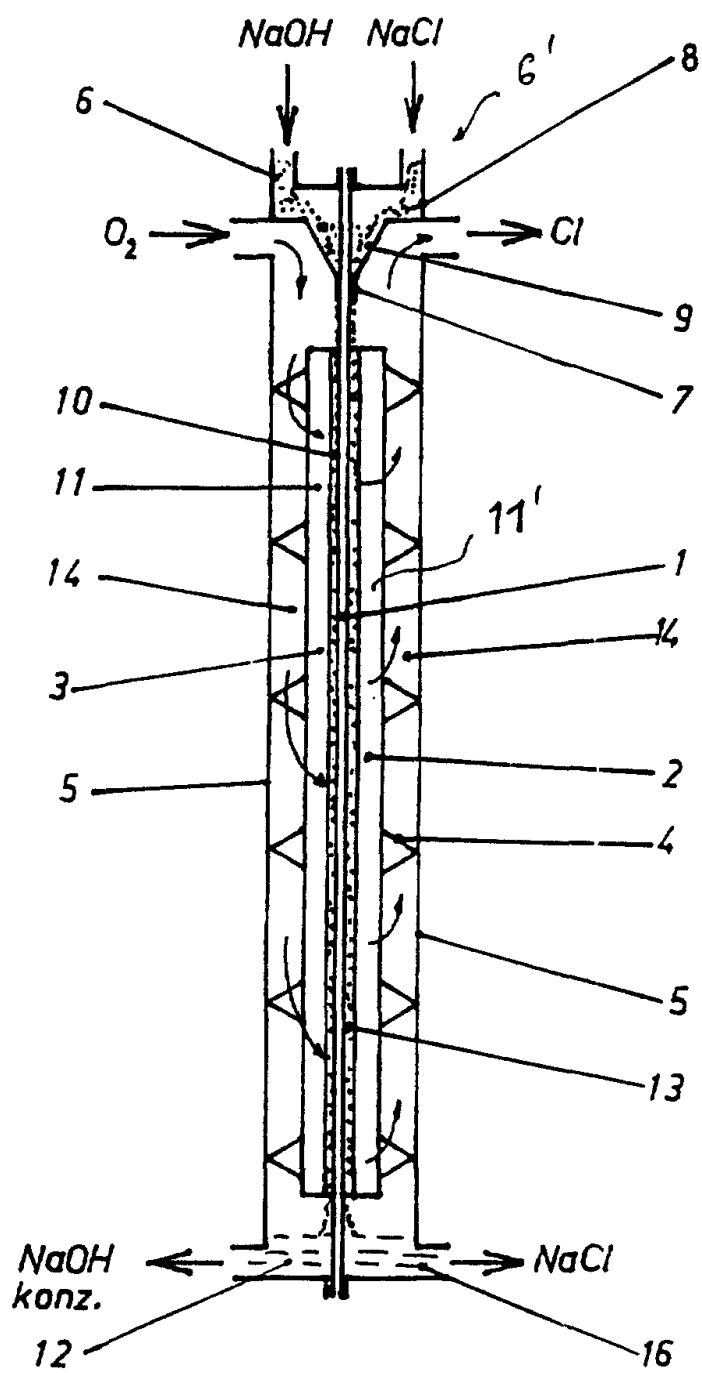


图1

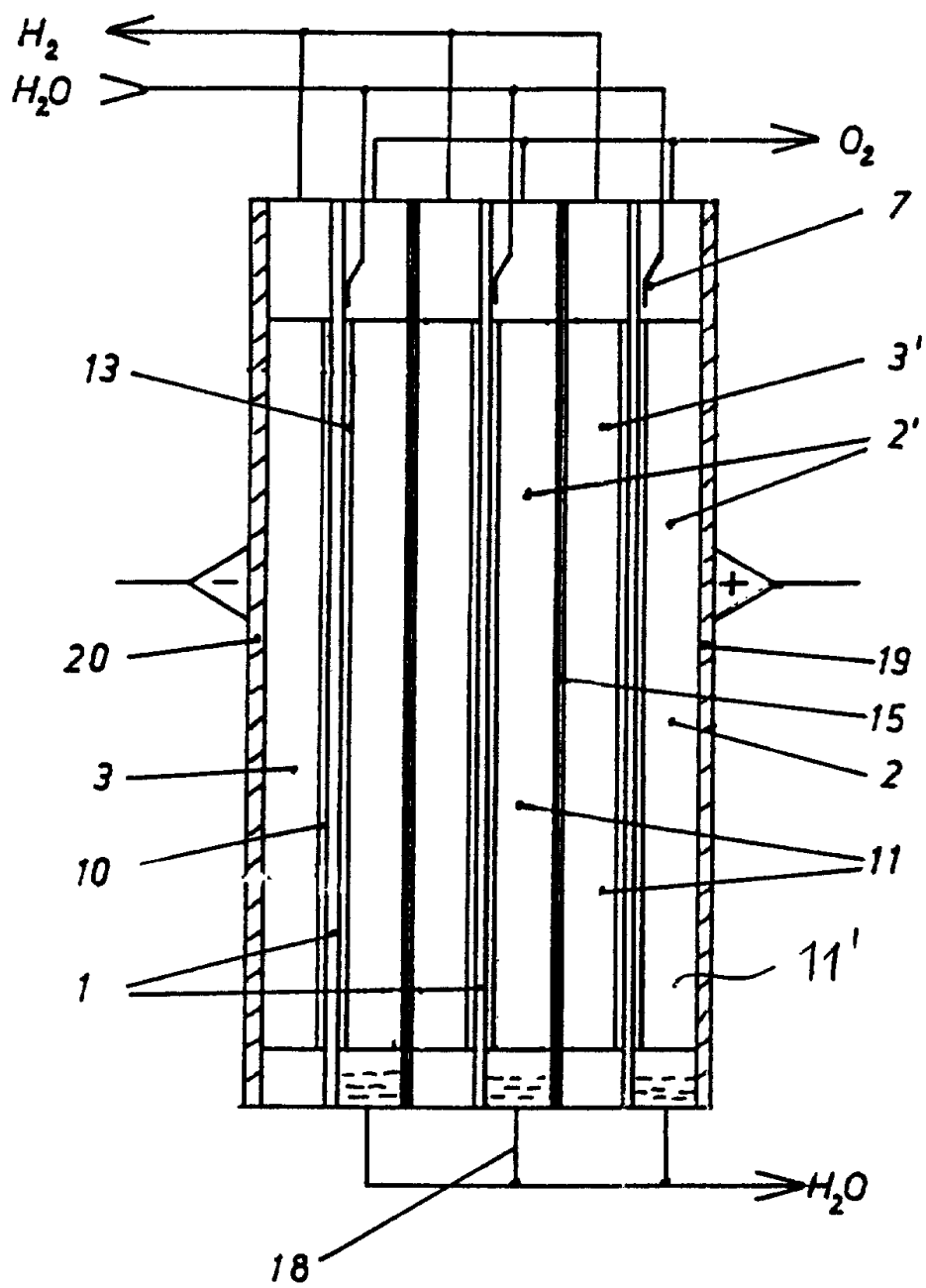


图2

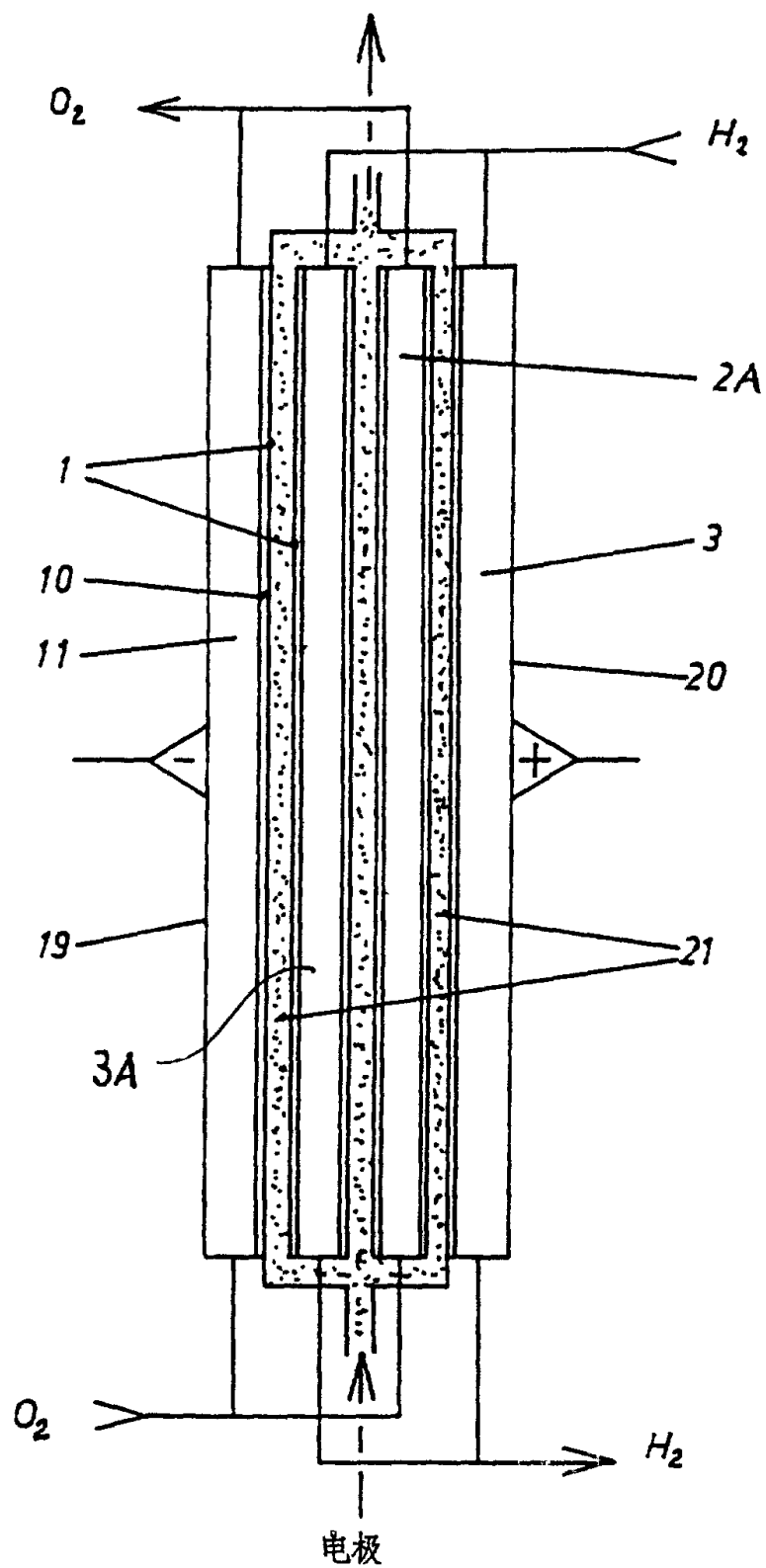


图3

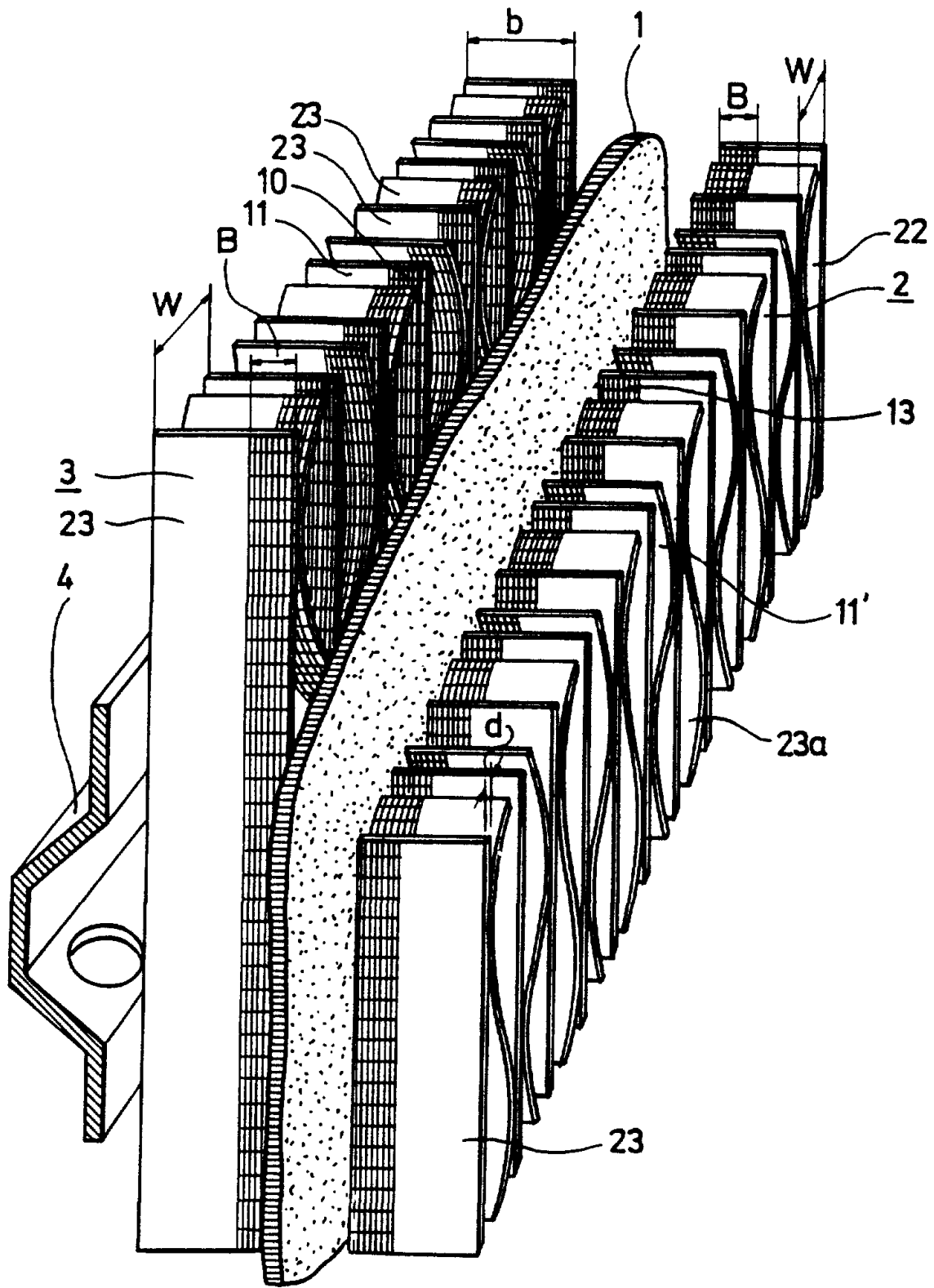


图4