



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201504477 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 02 月 01 日

(21)申請案號：103121283

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 20 日

(51)Int. Cl. : *C25B1/10 (2006.01)* *C25B9/00 (2006.01)*
H01M4/94 (2006.01) *H01M10/28 (2006.01)*

(30)優先權：2013/07/17 美國 61/847,255

(71)申請人：第諾拉工業公司 (義大利) INDUSTRIE DE NORA S.P.A. (IT)
 義大利

(72)發明人：克羅索維克 茱莉亞琳恩 KRASOVIC, JULIA LYNNE (US)

(74)代理人：陳詩經

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 11 頁

(54)名稱

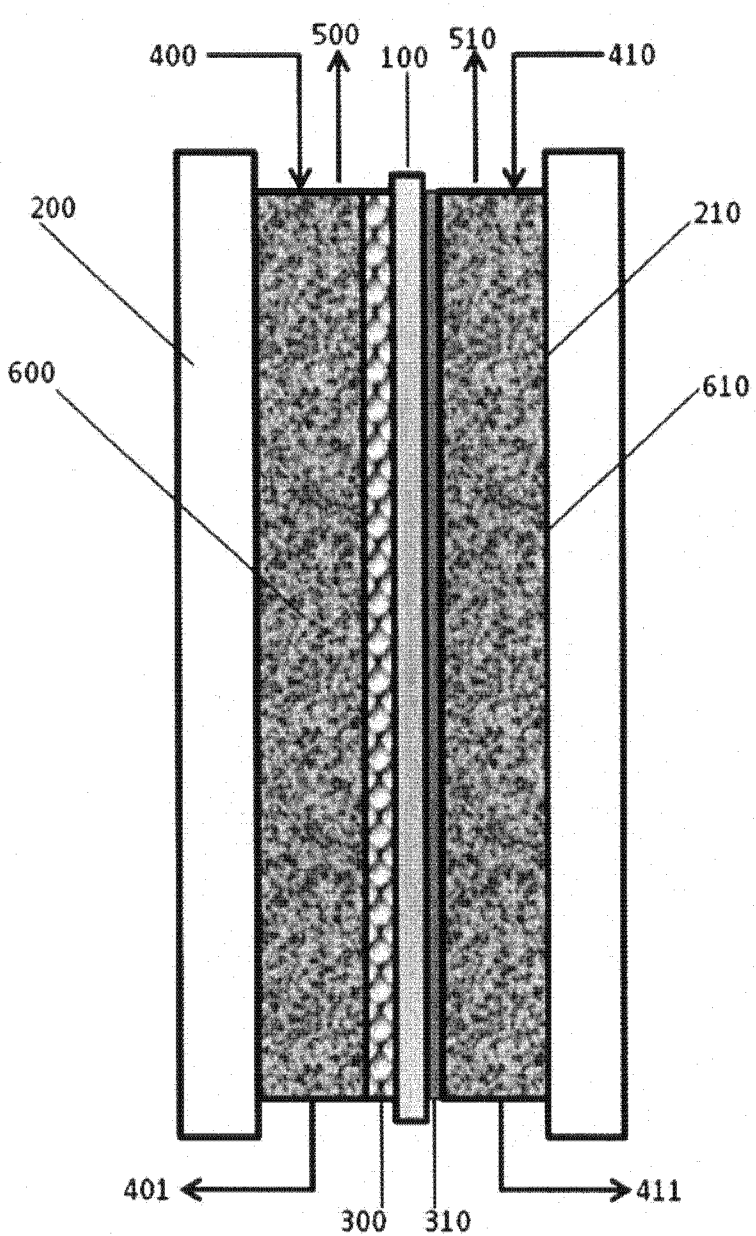
電解電池和鹼溶液電解槽以及在電池內之電解方法

ELECTROLYSIS CELL OF ALKALI SOLUTIONS

(57)摘要

本發明係關於一種電化電池，以陽離子交換膜隔開，適於利用鹼溶液電解，生產高純度氫和氧，此電化電池包括陰極，呈多孔性織物之形式，含有鉑或鈀觸媒。電池可用做模組式壓濾機電解槽之元件。

The invention relates to an electrochemical cell partitioned by a cation-exchange membrane suitable for production of high purity hydrogen and oxygen by electrolysis of alkaline solutions comprising a cathode in form of porous web including a platinum or palladium catalyst. The cell can be used as an element of a modular filter-press electrolyser.



- 100 . . . 陽離子交換膜
- 200 . . . 陽極壁
- 210 . . . 陰極壁
- 300 . . . 陽極
- 310 . . . 陰極
- 400,410 . . . 進料機構
- 401,411 . . . 排料機構
- 500 . . . 氧氣
- 510 . . . 氫氣
- 600 . . . 陽極集流器
- 610 . . . 陰極集流器

圖

201504477

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

103. 6. 20

※IPC 分類：

【發明名稱】 電解電池和鹼溶液電解槽以及在電池內之電解方法
ELECTROLYSIS CELL OF ALKALI SOLUTIONS

【中文】

本發明係關於一種電化電池，以陽離子交換膜隔開，適於利用鹼溶液電解，生產高純度氫和氧，此電化電池包括陰極，呈多孔性織物之形式，含有鉑或鈀觸媒。電池可用做模組式壓濾機電解槽之元件。

【英文】

The invention relates to an electrochemical cell partitioned by a cation-exchange membrane suitable for production of high purity hydrogen and oxygen by electrolysis of alkaline solutions comprising a cathode in form of porous web including a platinum or palladium catalyst. The cell can be used as an element of a modular filter-press electrolyser.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：唯一圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

100	陽離子交換膜	200	陽極壁
210	陰極壁	300	陽極
310	陰極	400,410	進料機構
401,411	排料機構	500	氧氣
510	氫氣	600	陽極集流器
610	陰極集流器		

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 電解電池和鹼溶液電解槽以及在電池內之電解方法
ELECTROLYSIS CELL OF ALKALI SOLUTIONS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種電化電池，尤指燒鹼（苛性鈉）或鉀鹼電解電池，在陰極生產氫，陽極生產氧。

【先前技術】

【0002】 利用水溶液電解生產氫和氧，在技術上已廣為人知。以往採用酸性和鹼性溶液電解之技術，後者因對電解質侵襲少，大為受到偏愛，可廣泛選擇金屬性材料於其生產上。諸如燒鹼或鉀鹼等鹼溶液之電解，所實施之電池，在大氣壓力，以半透膜分隔，七十年來工業規模就是如此。如眾所知，常用隔膜就製法條件，有嚴格限制，適於在安全條件下之加壓操作，和高電流密度操作，例如在 3 kA/m^2 以上。此外，為簡化製法，在陰極室出口之電解質（在陰極反應效應下，其 pH 有上升趨勢），於再循環到電池之前，必須與陽極室出口的電解質（其 pH 反而有下降趨勢）混拌。溶於此二出口物流內之氫和氧，雖然量有限，混合結果，降低最終生成物之純度：從商業觀點，對氫產品視為特別關鍵性。隔膜式鹼性電解槽所製成氫之通常純度，就乾燥陰極產品內之氧濃度測量，在大約 0.5% O_2 含量（5000 ppm）的範圍。

【0003】 在試圖克服此項限制中，稍後開發產生之電解電池稱為 PEM（質子交換膜）或 SPE（固體聚合電解質），能夠電解純水，基於使用離子交換膜，適宜兩面催化，把氣體室組成之二室分開；離子交換膜事實上能夠耐受數巴之壓力差，並可在很高之電流密度操作，在極端情況下達 25 kA/m^2 數值左右。此型電池可得之氫純度，在乾陰極產品內在 400-700 ppm O_2 之範圍。PEM/SPE 電池亦呈現某些重大缺點，尤其在沒有高度導電性電解質能夠補償建設性公差和保存局部電氣連續性時，與設計大型電池之困難度相關。因此，一般會考慮到此種技術可安裝之最大電力，在數 kW 之譜。

【0004】 因此，亟需提供電解技術生產氫和氧，以克服先前技術上之

限制，聯結到高純度產品，能夠在高電流密度大規模操作。

【發明內容】

【0005】 本發明諸要旨列於附帶申請專利範圍。

【0006】 本發明一要旨係關於鹼溶液之電解用電池，利用陽離子交換膜隔成陽極室和陰極室，加料為鹼性電解質，通常為燒鹼或鉀鹼，陽極室含有陽極，適於釋出氧氣，而陰極室含有陰極，供釋出氫氣；陰極是由多孔性織物製得，與隔膜密切接觸，透過一催化活性層結構，含有選自鉑和鈮之至少一種金屬。此種陰極結構有時用做氣體擴散陰極，其中多孔性織物適於氣體傳送，往往由碳質或金屬性材料製成，通常設一或以上之擴散層，由金屬或碳粉組成，混合視情形加以燒結之聚合物結合劑；此層或其部份可經適當催化。此種電極做為氣體擴散陰極時，進料是氣態反應物，例如以達成燃料電池或去極化電解電池內減少氧氣。本發明人還觀察到此種電極結構適於在燒鹼或鉀鹼電解過程中，利用陰極釋放，獲得極高純度之氫。

【0007】 此種電極在液體室內汨流而非配置在氣體室內出乎意外的效能，可進一步改進，對於與隔膜接觸的催化層，以及與原料多孔性織物接觸的諸層之相對親水性，賦予適當特徵。擴散層之親水性或疏水性程度，可利用作動親水性成份（例如碳質或金屬粉）對疏水性成份（例如聚合物結合劑）之比加以調節；適當選擇不同碳粉，亦可用來調節電極層之親水性。本發明人等測試過催化活性層之不同配方，例如使用貴金屬之不同混合物，在某些情況下，獲得與鉑和 / 或鈮為基礎的觸媒具備之相似電池電壓。雖然後者就氫產品純度言，顯示絕對優越性能。

【0008】 在本發明電池中，鹼性電解質，例如燒鹼或鉀鹼，在電池二室內利用適當進料和排料機構進行循環；在一具體例中，於陽極室和陰極室內維持鹼性電解質溶液同樣濃度。此優點是把電解質從一室跨越陽離子交換膜移動至另一室減到最少，該交換膜雖然作為液力分離器，仍會受到水透過，做為所傳送離子之溶解球體，可能還帶有少量陽極生產之氧氣，可能污染陰極生產之氫氣。雖然在此情況下，陽極電解質和陰極電解質組成份一致，但二者出口物流之循環維持分開，以求產品最大純度。在一具體例中，電解釋出氧氣用之陽極，存在於陽極室內，由鎳基材塗佈薄膜組

成，薄膜含有金屬氧化物基礎之觸媒，例如屬於尖晶石或鈣鈦礦族類。

【0009】 使用陽離子交換膜用做分離器，絕對是鹼性溶液電解之典型，即使在加壓條件下，必定更加增進氣體分離，容許在一室與另一室間有重大壓力差下操作，有助於整體效率最適化。另方面，本發明電池對 PEM/SPE 型電池亦呈現無疑的優點，因為高度導電性液體電解質存在，容許以較不嚴格的導電性公差操作，為局部電氣接觸更具關鍵性之區域補正。此外，最出乎意外之要旨是，本發明電池生產的氫純度，甚至比 PEM/SPE 型電池所見為高。

【0010】 在一具體例中，氣體擴散陰極具備與隔膜直接接觸的更親水性之催化層，以及較不親水性之外層，適合有利於釋出氣態生成物。此優點是改進質量傳送現象，容許液體電解質容易進出催化處，並提供氣體有較佳出口途徑。疏水性層亦可為非催化層。在一具體例中，氣體擴散陰極是至少在更親水性層，以含鉑之觸媒催化。鉑就活性和安定性言，特別從鹼溶液在陰極釋氫；在一變化例中，亦可使用鈮或鉑 / 鈮混合物基礎之觸媒。

【0011】 在一具體例中，陽離子交換膜是燃料電池應用上常用之非強化性單層磺基膜。本發明人等觀察到非強化性膜即使厚度減薄，只要受到適當機械設計之充分支持，在所示製法條件顯示高度效能，即使以鹼性電解質操作。此優點是可用一種隔膜，其特徵為電阻降減少，以鹼性電解質在工業上應用之典型裝設內部加強之單層磺基隔膜言，成本比較中庸，並上升到顯著較高之電池電壓。與有時在工業上應用的陰離子交換膜相較，也觀察到相似情形，額外益處是遠為提高的電氣效率，陽極電解質與陰極電解質之分離性能更佳，對產品氫之純度有更明顯成果。

【0012】 在一具體例中，陰極與陰極利用多孔性金屬結構，視情形為鎳或鋼泡綿，所組成集流器，呈電氣接觸。此優點是沿陰極全表面，以密集分佈點建立電氣接觸，由碳質基材製得時，有相當低的表面導電係數；同時，此種集流元件在降低機械負荷時，可保證同等良好分佈之機械支持，有助於保護陽離子交換膜，即使二電池室間在不同的加壓條件下。

【0013】 在一具體例中，釋氧用陽極是由鎳或鋼網或撐開或衝孔片材製成之基材，視情形以觸媒塗料活化。鎳和鋼是工業上隔膜電解槽陰極室

常用材料；可由本發明電池設計製成的電解質組成物特別條件，亦可用於陽極室，簡化電池構造。在一具體例中，釋氧用之陽極，位於與隔膜直接接觸，以消除與陽極對隔膜間隙內電解質關聯之電阻降。

【0014】 在一具體例中，釋氧用陽極利用多孔性金屬結構，視情況為鎳或鋼泡綿，構成之集流器，類似陰極側揭示之集流器，與相關陽極壁呈電氣接觸，更進一步有益於隔膜 / 陰極套裝之最佳機械性支持。陽極集流器之維度與陰極集流器不同，尤其是孔隙率和接觸點密度。上述集流器最適維度可使陽極定位在與隔膜直接接觸，以充分方式支持隔膜，又能實質上限制衝孔或其他損壞之虞，例如因磨損所致。

【0015】 本發明另一要旨，係關於鹼性溶液之電解槽，由上述電池之模組式配置組成，按照偶極或單極組態，透過陽極和陰極壁，呈串聯或並聯式電氣連接。

【0016】 本發明另一要旨，係關於電解方法，包括把諸如燒鹼或鉀鹼等鹼金屬氫氧化物溶液組成之電解質，分別進料至前述電池之陽極室或陰極室；陰極室連接時，把直流電供應至整流器或其他直接供電源之負極，陽極室連接時，供應至正極；從陽極室排出含溶解氧之耗用過電解質，而從陰極室排出含溶解氫之耗用過電解質。

【0017】 在一具體例中，製程電解質由燒鹼水溶液組成，濃度為 8-45 % 重量，以 10-20% 重量更佳。此優點是達成最佳製程效率，充分保存陽離子交換膜之完整性。

【0018】 茲參照附圖說明本發明具體化之若干實施方式，唯一目的在於表示不同元件相對於本發明該特別實施方式之彼此配置；尤其是，諸元件不一定按比例繪出。

【圖式簡單說明】

【0019】

附圖表示本發明電解電池之側視斷面圖。

【實施方式】

【0020】 附圖表示電解電池之側視斷面圖，利用陽離子交換膜 100，劃分成陽極室和陰極室；陽極室在隔膜 100 對立側，以陽極壁 200 為界；陽極室內有陽極 300，由網或其他多孔性金屬結構製成的基材組成，與隔膜

100 直接接著，或頂多相隔很小的預定間隙，幅度在數毫米之譜。陽極 300 與相對應陽極壁 200 間之電氣接觸，係透過陽極集流器 600 達成，後者由多孔性金屬結構組成，例如鎳或鋼泡綿或蓆墊。陽極室裝設製程陽極電解質，例如燒鹼和鉀鹼之進料機構 400 和排料機構 401。圖上表示電解質從頂部進料，從底部排料，但電池亦可以電解質從底部進料向上流動方式操作。在陽極室，生產氧氣 500，以在電解質相內之氣泡形式排出。陰極室在隔膜 100 對立側，以陰極壁 210 為界；陰極 310 由多孔性織物組成，設有一層以鉑和 / 或鈀觸媒活化，配置成與隔膜 100 密切接觸，例如以熱壓或其他已知技術為之。陰極 310 與陰極壁 210 間之電氣接觸，係透過陰極集流器 610 達成，後者由多孔性金屬結構組成，以鎳或鋼泡綿為佳。陰極室裝設製程陰極電解質之進料機構 410 和排料機構 411，在一具體例中，具有與製程陽極電解質同樣組成物，但分開循環；陰極產品為氫氣 510，以在電解質相內之氣泡排出。圖示電池亦包括密墊系統（圖上未示）和鎖緊機構，例如沿陽極和陰極壁周緣分佈之繫桿（圖上未示）。技術專家顯然可知，許多前述電池如何適合採用做為電解槽之模組式元件。舉例而言，偶極組態之電解槽，以電氣串聯之電池堆組成，由電池組裝而得，故按照技術上廣為人知之壓濾機設計，各中間電池壁同時做為一電池之陽極壁，又是相鄰電池之陰極壁。

【0021】 下述實施例用以證明本發明特殊具體例，其實用性在申請專利範圍之數值範圍內，已大獲驗證。技術專家均知，下舉實施例揭示之組成份和技術，代表本發明人等發現可充分發揮本發明實務功能之組成份和技術；惟技術專家鑑於本案揭示內容，應知在所揭示特殊具體例內可有許多變化，仍可得相同或相似結果，不違本發明範圍。

【0022】 實施例

【0023】 組裝二個電解槽，其一包括八個電池，另一是四個電池，其型式如圖示，電極面積 63 cm^2 ，彼此呈電氣串聯，組裝成壓濾機偶極組態。劃分不同電池室之壁，係由鎳片材製成。陽極集流器係四層交織重疊線製成的鎳蓆墊，未施壓時厚度 2 mm，陰極集流器使用 1 mm 厚泡綿。陽極是由鎳網製成，以觸媒薄層活化，含鏽、鈷、鎳的氧化物之混合物，組裝成與隔膜密切接觸。陰極是由碳布製成，以親水性層活化，由 20% 重量鉑質

觸媒，承載於大表面積碳黑上組成，浸濕杜邦公司 Nafion[®]磺化全氟離聚物分散液，利用噴塗沉積在碳布上，總共 Pt 裝填 0.5 mg/cm^2 。在隔膜對立側的親水性層上，亦利用噴塗沉積疏水性層，是由低表面積碳黑和 PTFE 按 1:1 重量比例之混合物製得。陰極疊置在杜邦公司製單層磺基 Nafion[®]隔膜，在電池鎖緊效應下冷壓。為快速到達平衡條件，本發明亦驗證在電池組裝之前，把陰極和隔膜施以熱壓之可能性。

【0024】 電解槽以二次 3000 小時測試計劃操作，一次對苛性鉀，另一次對苛性鈉，變化電解質濃度（達 45% 重量鹼）、電流密度（達 9.5 kA/m^2 ）和陰極壓力（1 至 2 巴絕對壓力）。在全部測試中，產生氫氣，純度高於典型 PEM/SPE 純水電解槽。電池電壓之效能，在大氣壓力和中等電解質濃度，均完全符合期待：例如二室均以 20% 苛性鈉，在大氣壓力條件和平均溫度 73°C 操作，在 9.5 kA/m^2 得穩定電壓 1.92 V。

【0025】 產品氫氣的純度，係就乾陰極產品內之氧氣濃度測定：不同的測試所得數值，在 0.1-1 ppm 範圍之 O_2 。

【0026】 比較例

【0027】 類似上述實施例組裝四個電池之電解槽，惟陰極改用鎳網，以電塗 5 g/m^2 鉑活化，組裝成與隔膜呈密切接觸。重複前述實施例之測試計劃，只在大氣壓力操作，因為具有二金屬網與隔膜兩面接觸的電池加壓時，被認為對隔膜的完整性太危害。以 20% 苛性鈉在 73°C 操作，於 9.5 kA/m^2 可得穩定電壓 2.34 V。在此測試計劃中測得最高氫純度，相當於在乾陰極產品內 400 ppm O_2 。

【0028】 前述無意限制本發明，可按照不同具體例使用，不悖其範圍，而其程度純視所附申請專利範圍之界定。

【0029】 本案說明書和申請專利範圍內，「包括」及其變化用語，無意排除其他元件、組件或附加製法步驟存在。

【0030】 說明書所討論到的文件、規定、材料、裝置、文章等，純粹提供本發明脈絡之目的。並非倡議或代表本發明相關領域內，在本案各項申請專利範圍優先權之前的一般常識。

【符號說明】

【0031】

100	陽離子交換膜	200	陽極壁
210	陰極壁	300	陽極
310	陰極	400,410	進料機構
401,411	排料機構	500	氧氣
510	氫氣	600	陽極集流器
610	陰極集流器		

【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

無。

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

無。

【序列表】(請換頁單獨記載)

無。

申請專利範圍

1.一種電解電池，利用陽離子交換膜隔成陽極室和陰極室，各具有鹼性溶液之進料機構和排料機構，該陽極室含有陽極，適於釋出氧氣，該陰極室含有陰極，適於釋出氫氣，包括多孔性織物，透過觸媒活性層，含有選自鉑和鈀之間的至少一種貴金屬，與該隔膜密切接觸者。

2.如申請專利範圍第 1 項之電池，其中適於釋出氫氣之該陰極，包括第二層，由碳或金屬粉和聚合物結合劑組成，鄰接在隔膜對立側之該觸媒活化層，其親水性特徵較該觸媒活化層為低者。

3.如前述申請專利範圍任一項之電池，其中該陽離子交換膜係非強化之單層磺基隔膜者。

4.如前述申請專利範圍任一項之電池，其中該陰極利用集流器，由多孔性金屬結構組成，視情形使用鎳或鋼泡綿，與該陰極壁呈電氣接觸者。

5.如前述申請專利範圍任一項之電池，其中適於釋出氧氣之該陽極，係利用集流器，由多孔性金屬結構組成，視情形為鎳或鋼泡綿或蓆墊，與該陽極壁呈電氣接觸者。

6.如前述申請專利範圍任一項之電池，其中適於釋出氧氣之該陽極，係由鎳或鋼網或撐張或衝孔片材製成之基材組成，視情況以觸媒塗料活化，與該隔膜直接接觸者。

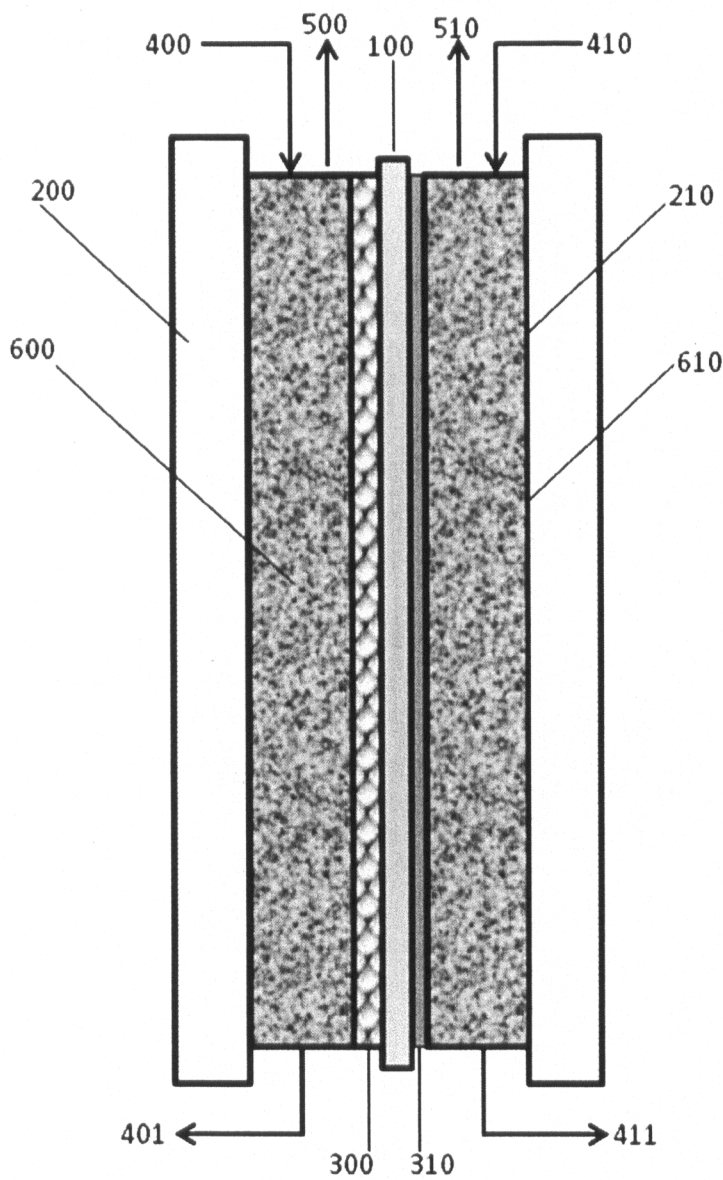
7.一種鹼溶液電解槽，由前述申請專利範圍任一項電池的模組式配置所組成，按照偶極式或單極式組態，透過該陽極壁或陰極壁，呈電氣連接者。

8.一種電解方法，在前述申請專利範圍第 1 至 6 項之任一項電池內進行，包括下述同時或依序步驟：

- 把鹼金屬氫氧化物溶液組成之電解質，進料至該陽極和陰極室；
- 把該陰極室連接至電力單位之負極，該陽極室連接至正極，隨即供應直流電；
- 陰極釋出在該觸媒活性層內之氫氣，並從該陰極室排出該氫氣；
- 在該陽極表面釋出氧氣者。

9.如申請專利範圍第 8 項之方法，其中該電解質由苛性鈉水溶液組成，濃度為 10-20%重量者。

圖式



圖