

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C25B 9/08 (2006.01)

H01M 8/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02822447.7

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1303255C

[22] 申请日 2002.11.12 [21] 申请号 02822447.7
[30] 优先权
 [32] 2001.11.12 [33] IT [31] MI2001A002379
[86] 国际申请 PCT/EP2002/012661 2002.11.12
[87] 国际公布 WO2003/042430 英 2003.5.22
[85] 进入国家阶段日期 2004.5.12
[73] 专利权人 乌德诺拉技术有限责任公司
 地址 意大利米兰
[72] 发明人 朱塞皮·费塔 福勒维奥·费德瑞寇
[56] 参考文献
 CN1275175A 2000.11.29
 US6117286A 2000.9.12
 WO0157290A 2001.8.9
 审查员 李春竹

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
 商标事务所
 代理人 王永刚

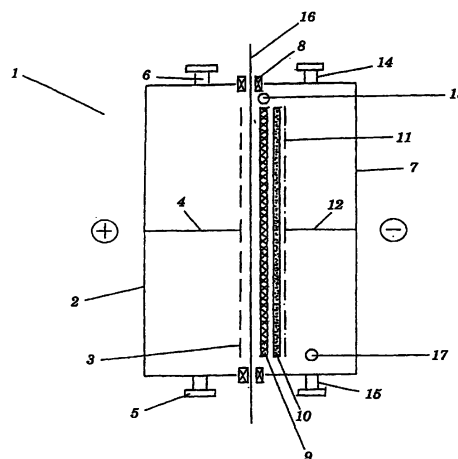
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 3 页

[54] 发明名称

具有气体扩散电极的电化学池

[57] 摘要

本发明描述了一种包括阳极室和阴极室的隔膜电解池，其中两个室中至少有一个含有被供给气体的电极，并且在隔膜与气体供给电极之间插入多孔平面元件。化学侵蚀性(chemically aggressive)电解液流在重力作用下向下通过多孔平面元件。平面元件包含耐侵蚀性工作环境的塑料元件：优选地使用全氟化塑料，例如 ECTFE、PTEFE、FEP、PFA，尽管它们是强烈疏水的。当气体供给电极是阴极且气体中含有氧气时，气体向上通过阴极室从而使生成氢气的危险最小化。具有氧阴极的池特别有利于氯化钠电解。



1. 一种用于电化学处理的电解池，包括：

含有阳极的阳极室和用离子交换隔膜隔离的含有阴极的阴极室，所述两个室中至少有一个含有包括电流分配器的组件，电流分配器借助支持件与相应室的壁相连，

一气体扩散电极与电流分配器的表面接触，

用于在电解池的下部供给气体扩散电极以气体的装置，

用于在电解池的上部从气体扩散电极释放气体的装置，以及

一平面多孔元件插入在所述隔膜与所述气体扩散电极之间，并被提供至少一种渗透到其内部的液体反应物，多孔平面元件由塑料材料制成，该塑料材料从高密度聚乙烯和氟化塑料中选择。

2. 根据权利要求 1 的电解池，其特征在于，所述塑料材料对所述渗透反应物具有疏水性质，相互的接触角不小于 90° 。

3. 根据权利要求 2 的电解池，其特征在于，所述氟化塑料是 PTFE，ECTFE，PFA，FEP。

4. 根据权利要求 1 的电解池，其特征在于，塑料材料是施加在金属材料上的涂层。

5. 根据权利要求 1-4 中任一个的电解池，其特征在于，多孔平面元件包括至少一种由下列组中选出的部件：泡沫，交叉和重叠的丝构成的平面筛网，交织丝构成的平面筛网，具有受控外形的筛网，丝线圈构成的垫，膨胀筛网，烧结层。

6. 根据权利要求 1 的电解池，其特征在于，电流分配器包含第一导电箔片，其具有覆盖第二导电箔片的开孔，第二导电箔片的开孔尺寸小于所述第一箔片，且所述第二导电箔片与所述气体扩散电极接触。

7. 根据权利要求 6 的电解池，其特征在于，所述第一导电箔片是刚性的。

8. 根据权利要求 6 的电解池，其特征在于，所述第一箔片和第

二箔片选自自由膨胀筛网、丝筛网、穿孔薄片构成的组中。

9. 根据权利要求 1 的电解池，其特征在于，电流分配器支持件是弹性的，且所述电流分配器将气体扩散电极和多孔平面元件朝向离子交换隔膜压缩。

10. 根据权利要求 1 的电解池，其特征在于，电流分配器被分隔成至少两个部分。

11. 根据权利要求 9 的电解池，其特征在于，所述弹性支持件包括导电垫，导电垫由线圈或波状薄片制成。

12. 根据权利要求 1 的电解池，其特征在于，两个阳极和阴极室中只有一个包括由电流分配器、气体扩散电极和多孔平面元件制成的组件，其中电流分配器支持件是刚性的，所述包括由电流分配器、气体扩散电极和多孔平面元件制成的组件的室的内部压力低于另一个室的压力，隔膜压缩所述组件。

13. 根据权利要求 1 的电解池，其特征在于，所述供给到下部的的气体被折流板驱动成锯齿形运动。

14. 根据权利要求 13 的电解池，其特征在于，催化多孔筛网被插入在所述气体的流动部分内。

15. 一种电解装置，包含单元电解池的模块布置，其特征在于，至少其中一个电解池是前述权利要求的电解池。

16. 根据权利要求 15 的电解装置，其特征在于，单元电解池呈单极电连接。

17. 根据权利要求 15 的电解装置，其特征在于，单元电解池呈双极电连接。

18. 一种电化学处理，包括在权利要求 1-14 的电解池内进行碱卤化物的电解。

19. 根据权利要求 18 的处理，其特征在于，阴极室包括被供给氧气的气体扩散阴极和多孔平面元件，多孔平面元件被供给渗透到其内部的碱氢氧化物溶液。

20. 根据权利要求 19 的处理，其特征在于，所述氧在底部供给，

并从顶部释放。

21. 一种电化学处理，包括在权利要求 1-14 的电解池内产生过氧化氢。

22. 根据权利要求 21 的处理，其特征在于，所述电解池的阴极室包括被供给氧气的气体扩散阴极和多孔平面元件，多孔平面元件被供给渗透到其内部的碱氢氧化物溶液。

23. 根据权利要求 22 的处理，其特征在于，所述氧在底部供给，并从顶部释放。

24. 一种电化学处理，包括在权利要求 1-14 的电解池内进行碱硫酸盐的电解。

25. 根据权利要求 24 的处理，其特征在于，阳极室包括被供给氢气的气体扩散阳极和多孔平面元件，多孔平面元件被供给渗透到其内部的硫酸溶液，所述溶液选择地包括碱金属硫酸盐。

26. 一种电化学处理，包括在权利要求 1-14 的电化学电解池内产生电流。

27. 根据权利要求 26 的处理，其特征在于，所述电解池是碱性燃料电池，且阳极室和阴极室两个室都含有由电流分配器、气体扩散电极和多孔平面元件构成的组件。

具有气体扩散电极的电化学池

技术领域

本发明涉及电化学电解池领域。

背景技术

多种工业处理在电化学池内进行，例如用于生产氯气和苛性钠或苛性钾的氯碱电解，主要用于生产氢气的水电解，用于获得相应酸和碱的盐电解，例如由硫酸盐获得苛性钠和硫酸，以及金属沉积，其中主要是铜和锌。所有这些处理的生理性问题（physiological problem）是电能消耗，其通常构成总生产成本的主要部分。因为在所有地理区域，电能都是以具有恒定增长趋势的成本为特点，所以在上述电化学处理中减少其消耗的重要性是显而易见的。

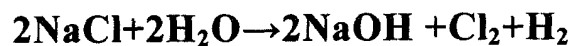
在电化学处理中，能量的消耗主要取决于池电压：因此这是努力改善池设计的直接显然的原因，其使用更多的催化电极（catalytic electrodes）和例如通过降低电极间隙减小池结构和电解液中的电阻电压降（ohmic drop）。

在传统的氯碱处理情况中，氯化钠溶液，或者较少使用的氯化钾溶液，供给到含有阳极的池内，在阳极上析出氯，而在阴极上析出氢，同时形成氢氧化钠（在供给氯化钾的情况中是氢氧化钾）。在最先进类型的池中，存在于阴极附近的苛性钠与通过阳离子隔膜供给到阳极区的氯化钠溶液保持隔离，阳离子隔膜包含含有带负电基团，例如硫酸根和/或碳酸根的全氟化聚合物（perfluorinated polymer）。这种隔膜可以从多个公司在商业上获得，例如 DuPont/USA、Asahi Glass 和 Asahi Chemical/Japan。这种池的设计已经进行了深入的研究，可以确信，就能量消耗而言，该技术是目前最佳的状态。这种设计的实例在国际专利申请 WO 98/55670 中给出。然而，一项对使用这种先进类型池获得氯气和苛性钠的生产成本的分析表明，能量消耗的影响仍然

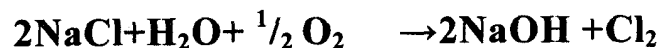
较大。这一因素产生了一系列进一步改进的方案，其共同的要素是使用气体电极，特别是用被提供氧气（或者同样地，经过富集的空气，或者除去了二氧化碳成分的简单空气）的阴极代替先前已讨论技术中采用的氢析出阴极。

包括被提供含氧气体阴极的氯碱电解池的电消耗生理性地（*physiologically*）大大低于传统技术的典型消耗。这一事实的原因主要是热力学本质，因为两种池，传统池和包括氧阴极的池，用不同的全反应表征：

——传统池



——具有氧气阴极的池



实际上，发现向传统隔膜池提供 4kA/m^2 的电流密度时，其电压为大约 3 伏，而具有隔膜和氧阴极的池在相同工作条件下工作时，其电压为大约 2-2.2 伏。正如能够看到的，获得的电能节省大约为 30%（不产生通常用作燃料的氢气是次主要的原因）。然而目前，含有氧阴极的电解池没有任何的工业应用。这一状况的原因在于氧阴极的结构和需要使工作条件保证良好的整体效率。简而言之，氧阴极用多孔的、优选地导电的支持件制成，在其上提供由电催化剂颗粒（*electrocatalytic particles*）组合形成的多微孔层，电催化剂颗粒通过耐工作条件的粘合剂机械地固定。该层可以包括另外的薄膜和粘合剂，该薄膜也包括优选地导电的但非电催化剂的颗粒。多孔支持件可以包含筛网、各种有孔的薄片、碳/石墨布、碳/石墨纸或烧结材料。这种类型的电极，及相应的制造过程，在美国专利 4,614,575 中公开。

当采用上述类型的电极作为氯碱电解中的氧供给阴极时，其与阳离子隔膜平行，与之直接接触或者具有中等的间隙即 2-3mm，必须释放由电催化颗粒上的氧反应产生的苛性钠，以避免不断地填充层的微孔。实际上，如果发生这种填充，氧气便不能够再扩散通过孔达到作为反应位点的催化剂颗粒。在阴极电催化剂颗粒上形成的苛性钠的释

放可以基本上以两种方式发生，或者在阴极与隔膜平行并且具有一定间隙的情况中朝向隔膜，或者在阴极与隔膜本身接触的情况中从与面对隔膜的一侧相对的一侧朝向氧的后部空间(backspace)。

在前一情况中，形成了厚度为所述 2-3mm 的液膜，其通常保持向上的循环（池具有垂直放置的电极），用于抽出（extracting）由池产生的苛性钠，收回(withdrawing)由反应自然产生的热量，和最后用于将苛性钠浓度控制在预先确定的范围内，允许延长离子交换隔膜的使用寿命。这一情况在位于阴极两侧的苛性钠和氧气之间建立了压力梯度，该阴极实际上起隔离墙的作用。该梯度能够是正的（苛性钠的压力高于氧气），在这种情况下，它在液压头（hydraulic head）的影响下从顶部到底部逐渐增加。相反地，该梯度能够是负的（氧气的压力高于苛性钠），在这种情况下，它对抗苛性钠液压头的影响从顶部到底部逐渐下降。使用目前可以获得的材料和已知的制造过程，有可能获得能够耐受不大于大约 30cm（以水柱表示）压力差的阴极。因而断定，为了氧阴极的最佳机能，用于容纳该阴极的池的高度不能超过 30cm。如果具有更大的高度，在正压差的情况中，阴极会被完全淹没，多孔性被苛性钠完全填满，在负压差的情况中，氧气会严重损失进入到苛性钠中。这一事实在一定规模的电解厂中是严重不利的，因为每一个池具有小的尺寸的池总数都应当非常高，因此会由于附属设备（电连接、排泄管（ducts）、泵）而具有很大的附加成本。必须考虑，传统类型的工业池，也就是安装有氢气析出阴极的池，其高度范围通常为 1-1.5 米。为了克服上述不便，已经提出利用阴极与大约 2-3mm 的隔膜隔离的结构，整个高度还是 1-1.5 米，但池被分成大量的亚单元，每个的高度都大约为 30cm。这一设计使得各种亚单元间的连接管道相当复杂，最终使操作的复杂性和成本不适合于工业应用。进一步的结构在美国专利 5,693,202 中公开。该设计使得池保持单体的结构(unitary structure)，并安装有被分割成条带的氧阴极。施加到每个条带的氧气压通过鼓泡系统（bubbling system）利用苛性钠液压头自动地加以调节。这种池克服了上述亚单元分隔设计的复杂性，尽管如此，

因为需要保证每个条带水密或者气密，所以本质上也趋于复杂。而且，它必需用于关闭和开启的特殊处理，以避免这些瞬时相（transitory phases）中由于缺乏氧供给而造成的压力补偿损失。一种可选择的溶液在专利申请 EP 0150018 A1 中说明，然而该专利致力于说明一种池，其可能在阳极和阴极之间具有插入横隔膜（interposed diaphragm）或离子交换隔膜，并且具有润湿电极的液体降膜（falling film of liquid），其中在电极上发生气体析出反应。因此，专利申请 EP 0150018 A1 实际上并不致力于解决上述的问题，而是涉及从形成气泡的反应液中释放所生成的气泡，实际上这在本文的开始部分有清楚的描述。气泡难以从液体中释放主要导致阳极和阴极的压力变化，振动（vibrations），危害离子交换隔膜，在粘附气泡（adhering bubbles）的作用下部分阻塞电极并最终增加电阻电压降，因为有气体存在时电解液的导电性明显降低。因此显然，对于专利申请 EP 0150018 A1，电极完全被液膜，甚至不同厚度的液膜，覆盖的事实不是主要关联的问题，因为所考虑的处理是气泡的形成及其从液相中释放，而不是气体的扩散和其在电极表面上的消耗（如先前所见，这是氧供给阴极的一个典型问题）。进一步的方案在专利申请 EP 1033419 A1 和 WO 01/57290 中公开，其中说明了适合于隔膜氯碱电解的池，其安装有与隔膜具有固定间隙的氧阴极。苛性钠供给到池的上部，并且在隔膜和阴极限定的间隙内向下流动。在该情况中，苛性钠的流速很高，而且为了将流速限制在实际应用目标的水平，在隔膜与阴极之间插入多孔层。氧气也以一定过量地供给到池的上部并在下部与苛性钠一起释放。该设备允许动态地取消苛性钠液压头，从而苛性钠与氧之间的压力差能够保持在非常低而且恒定的水平，为氧阴极获得理想的工作条件。根据 EP 1033419 A1，多孔层以亲水性为特点：因此在实践中，塑料材料被排除在外，特别考虑全氟化塑料材料，其一方面在由于痕量过氧化物存在逐渐形成的反应环境中具有非常好的抗性，但另一方面又高度地疏水。因此，只有金属或其氧化物，典型地为亲水性，能够用于生产该发明的多孔层。然而该种材料在与浓缩的热苛性钠接触时，

会特征地释放一定的金属离子，其即时被离子交换隔膜吸收，结果降低了性能，特别是在池电压和感应电流效率（faradaic efficiency）方面。实际上不受这些麻烦影响的唯一金属是银，在工作环境中，其表面被不可渗透的且非常难以溶解的氧化物保护：然而显然，银在构建电解池中的广泛应用会导致成本几乎不能被工业应用所承受。

在后一情况中，即在工作时氧阴极与隔膜直接接触，例如在美国专利 6,117,286 中公开的，唯一可能的苛性钠释放是朝向被氧气占据的间隙，其位于阴极面向隔膜的一侧相对的一侧。在该情况下出现了一系列的问题，如下：

——被驱动流过阴极的苛性钠趋向于填充孔隙，阻碍氧扩散。为了避免这一麻烦，已经提出将阴极再分割成条带并且在隔膜与阴极条带之间插入多孔元件，其也是亲水性的，如上述专利申请 EP 1033419 A1 所述，沿着它能够释放部分的已形成苛性钠。

——在氧气侧释放的苛性钠具有润湿阴极后壁的独特趋势，再次形成阻碍氧扩散的连续隔膜。为了防止这一有害效应，阴极后壁必需强烈地疏水，这会降低表面导电性，结果使提供电流所需的电接触趋于复杂。

——产物苛性钠的浓度必须通过反应产生，从而不可能控制在预先确定的范围内，因为它的发生与在先前的氧阴极情况中不同，该情况中存在强制的循环。产物苛性钠的浓度值为大约 37-45%，其取决于通过隔膜输送的水的量，该数量取决于隔膜的类型和电流密度、温度以及碱金属氯化物溶液的浓度等工作条件。

当它们与浓度高于 35% 的苛性钠接触时，即使接触时间相对较短，市场上可获得的离子交换隔膜也会不可逆地退化。因此建议具有与隔膜直接接触的氧阴极的池在稀释的碱金属氯化物溶液中工作，众所周知，水的输送量随着碱金属氯化物浓度的降低而增高。然而，这一因素允许的工作灵活性是有限的，因为过低的碱金属氯化物浓度会恶化隔膜效率，增加氯气中的氧气速度并能够缩短阳极的工作寿命。出于这个原因，建议作为一个附加测量，用温度与池工作温度接近的

水蒸气使氧气饱和；水蒸气扩散通过阴极的孔允许进一步降低苛性钠的浓度，接近隔膜可以接受的数值。然而这一操作只是部分地有效，因为部分水蒸气会被从阴极后表面释放的苛性钠吸收。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有气体扩散电极的电解池结构，其没有现有技术的缺点。考虑氯碱电解的工业关联，下文将涉及适合于该应用的池，应当清楚，本发明可以有利地应用于其他的电化学处理，例如碱金属硫酸盐电解（向阳极室供给含硫酸盐的溶液，并向相应的气体扩散阳极提供氢气），生产过氧化氢（向阴极室供给碱溶液，并向相应的气体扩散阴极提供氧气），用碱燃料电池产生电能（向两个室供给碱电解液，其都安装气体扩散电极，被提供氢气和氧气）。

本发明的池结构包括压向离子交换隔膜的氧阴极，插入在阴极和隔膜之间的多孔平面元件，其被向下流动的苛性钠通过，如技术上已知的，该池结构的特征性差异是多孔平面元件的构成材料由下选择：碳氢化合物塑料材料如聚乙烯，特别是高密度聚乙烯，并优选地由下选择：全氟化塑料材料（例如乙烯-氯三氟乙烯 ECTFE，聚四氟乙烯 PTFE，四氟乙烯-六氟丙烯 FEP，perfluoroalcoxy 聚合物 PFA），其在高温下也具有高机械抗性，在痕量过氧化物存在下也对热浓缩苛性钠具有很强的化学惰性，因此不会对隔膜产生有害的污染。所有这些材料都高度疏水，从而它们的应用与先前技术所推荐的形成强烈的对比，根据先前技术，亲水性是基本的特点。

根据优选实施例，本发明进一步的特点是含氧气体供给到池的下部：这样，上升的气流能够有效地转移作为氧气消耗反应的副产物少量形成的氢气，避免在停滞区（stagnant zones）有害地积累。当电解池在高电流密度下工作时会出现氢气，作为催化活性自然的、不可避免的衰退的结果，阴极的工作寿命越长，氢气出现得越多。

根据本发明，一种用于电化学处理的电解池，包括：含有阳极的阳极室和用离子交换隔膜隔离的含有阴极的阴极室，所述两个室中至少有一个含有包括电流分配器的组件，电流分配器借助支持件与相应

室的壁相连，一气体扩散电极与电流分配器的表面接触，用于在电解池的下部供给气体扩散电极以气体的装置，用于在电解池的上部从气体扩散电极释放气体的装置，以及一平面多孔元件插入在所述隔膜与所述气体扩散电极之间，并被提供至少一种渗透到其内部的液体反应物，多孔平面元件由塑料材料制成，该塑料材料从高密度聚乙烯和氟化塑料中选择。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，所述塑料材料对所述渗透反应物具有疏水性质，相互的接触角不小于 90° 。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，所述氟化塑料是 PTFE, ECTFE, PFA, FEP。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，塑料材料是施加在金属材料上的涂层。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，多孔平面元件包括至少一种由下列组中选出的部件：泡沫，交叉和重叠的丝构成的平面筛网，交织丝构成的平面筛网，具有受控外形的筛网，丝线圈构成的垫，膨胀筛网，烧结层。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，电流分配器包含第一导电箔片，其具有覆盖第二导电箔片的开孔，第二导电箔片的开孔尺寸小于所述第一箔片，且所述第二导电箔片与所述气体扩散电极接触。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，所述第一导电箔片是刚性的。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，所述第一箔片和第二箔片选自由膨胀筛网、丝筛网、穿孔薄片构成的组中。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，电流分配器支持件是弹性的，且所述电流分配器将气体扩散电极和多孔平面元件朝向离子交换隔膜压缩。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，电流分配器被分隔成至少两个部分。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，所述弹性支持件包括导

电垫，导电垫由线圈或波状薄片制成。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，两个阳极和阴极室中只有一个包括由电流分配器、气体扩散电极和多孔平面元件制成的组件，其中电流分配器支持件是刚性的，所述包括由电流分配器、气体扩散电极和多孔平面元件制成的组件的室的内部压力低于另一个室的压力，隔膜压缩所述组件。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，所述供给到下部的气体被折流板驱动成锯齿形运动。

根据本发明的上述电解池，其特征在于，催化多孔筛网被插入在所述气体的流动部分内。

本发明还提供一种电解装置，包含单元池的模块布置，其特征在于，至少其中一个电解池是前述的电解池。

根据本发明的上述电解装置，其特征在于，单元池呈单极电连接。

根据本发明的上述电解装置，其特征在于，单元池呈双极电连接。

本发明还提供一种电化学处理，包括在前述的电解池内进行碱卤化物的电解。

根据本发明的上述处理，其特征在于，阴极室包括被供给氧气的气体扩散阴极和多孔平面元件，多孔平面元件被供给渗透到其内部的碱氢氧化物溶液。

根据本发明的上述处理，其特征在于，所述氧在底部供给，并从顶部释放。

本发明还提供一种电化学处理，包括在前述的电解池内产生过氧化氢。

根据本发明的上述处理，其特征在于，所述池的阴极室包括被供给氧气的气体扩散阴极和多孔平面元件，多孔平面元件被供给渗透到其内部的碱氢氧化物溶液。

根据本发明的上述处理，其特征在于，所述氧在底部供给，并从顶部释放。

本发明还提供一种电化学处理，包括在前述的电解池内进行碱硫

酸盐的电解。

根据本发明的上述处理，其特征在于，阳极室包括被供给氢气的气体扩散阳极和多孔平面元件，多孔平面元件被供给渗透到其内部的硫酸溶液，所述溶液选择地包括碱金属硫酸盐。

本发明还提供一种电化学处理，包括在前述的电化学电解池内产生电流。

根据本发明的上述处理，其特征在于，所述池是碱性燃料电池，且阳极室和阴极室两个室都含有由电流分配器、气体扩散电极和多孔平面元件构成的组件。

附图说明

获得这种大工业关联的结果的方法在本发明下文参考附图的详细说明中变得明显。

图 1 是本发明池的侧视图。

图 2 是根据优选实施例的本发明池的前视图。

图 3 是根据另一个优选实施例的本发明池的前视图。

具体实施方式

本领域技术人员已经知道，工业电解装置 (electrolysers) 和燃料电池优选地由大量液体和电连接的单元池 (elementary cells) 制成，其相互压紧形成模块化布置；这种电连接可以是单极或双极类型。因此本发明的池也适合于构建模块化电解装置或燃料电池的重复单元中的一个。参考图 1，本发明的池 1 由两个外壳，即阳极 2 和阴极 7，构成，其在氯碱电解装置的实例中分别用钛和镍构建。两个外壳相互间用图中未表示的系棒 (tie-rod) 或塞孔 (jack)，或者任何其他先前技术的系统固定，并且包围阴离子隔膜 16，其用作两个室，即阳极室和阴极室的隔离物。

氯碱电解，特别是氯化钠电解，中采用的阴离子隔膜包含全氟化聚合物，在其主链上插入了硫酸根 (面向阳极 3 的一侧) 和碳酸根 (面向阴极 10 的一侧)。这种隔膜的特点是低内部欧姆电阻和能够在高电流密度，典型的为 $3-5\text{kA/m}^2$ ，下工作，其由如下公司即 DuPont/USA,

Asahi Glass 和 Asahi Chemical/Japan 提供, 商标分别为 Nafion®、Flemion®和 Aciplex®。用于避免氯气、氧气、氯化钠溶液和苛性钠释放到外部环境必需的外周密封由外周垫圈 8 保证。阳极壳 2 含有阳极 3, 其是具有开口的钛薄片, 例如膨胀的 (expanded) 或有孔的薄片, 并具有用于从氯化物中析出氯气的电催化剂层, 电催化剂层基于铂系元素金属或其混合氧化物并且还含有阀门合金电子管金属 (valve metal), 特别是钛的氧化物。阳极 3 通过支持件 4 紧附外壳 2, 支持件 4 也允许电流从外壳壁本身传递到阳极。阴极电流分配器 11 包括具有开孔的金属箔, 例如金属筛网、膨胀的或穿孔的薄片, 其优选地用银或者选择地用镍、不锈钢或镍合金制成, 涂布的银用于最佳的电接触, 分配器 11 通过支持件 12 紧附阴极外壳 7, 支持件 12 允许电流在外壳本身和分配器表面之间容易地传递。电流分配器优选地包含第一导电箔, 厚度较高, 具有覆盖第二薄导电箔的开孔, 第二薄导电箔具有尺寸较小的开孔, 其中所述第二箔与氧扩散阴极接触。在分配器 11 和隔膜 16 之间, 分别在电流分配器侧和隔膜侧上插入氧供给阴极 10 和本发明的疏水平面元件 9。氧阴极包含多孔的导电支持件, 在其上提供用合适的粘合剂固定的电催化剂颗粒, 如技术上已知的。电催化剂颗粒的催化剂是铂系元素, 且主要是铂、它们的氧化物、硫化物和更一般地它们的硫属化物, 烧绿石 (pyrochlores) (特别是钨烧绿石), 银和金。关于这一主题的科学知识的一项有趣分析在《电化学氢技术》(electrochemical Hydrogen Technologies) 一书中被报道, H.Wendt 编著, Elsevier, 1990, Cap 3, "Electrocatalysis of the Cathodic Oxygen Reduction (阴极氧气还原的电催化)", K. Wiesener, D. Ohms。这些催化剂能够用作块体粉末 (bulk powders), 优选地为混合 (in admixture), 其中优选地添加石墨粉, 这是出于两个目的, 即增加层内的横向导电性和降低催化剂的使用量, 从而在性能与成本之间获得最佳的折衷。后一目的也能够诉诸于用无催化活性的导电材料支持的催化剂实现, 该导电材料例如任意部分石墨化的碳, 如本领域技术人员所熟知的从 Cabot 公司购得的产品, 商标为 Vulcan XC-72 或

Shawinigan Acetylene Black (下文称作 SAB)。

适合于使用氧气发挥作用且由上述材料构成的阴极及相关制造方法在专利文献, 例如美国专利 4,614,575 和 5,584,976 中公开。

正确选择一种疏水平面元件(空隙体积百分比(void volume percentage), 平均孔径尺寸, 厚度)和苛性钠的流率有可能获得下述的本领域中已知的结果, 即: 随着苛性钠和氧之间正的或负的压力差的大幅度减小(这使得氧阴极结构几乎不重要), 苛性钠由于重力作用在平面元件内向下流动时压力均等, 而且, 由于苛性钠流的热收缩能力, 将与隔膜接触的苛性钠的浓度控制在最适范围 30-35%内可获得更好的性能和更长的寿命。

平面元件的形状可有很大不同。作为非限制性实例, 可以是优选地具有开放胞室(open cells)的泡沫(foam), 包含缠绕的丝的线圈构成的垫子, 由多层交叉重叠的丝形成的平面筛网, 编织丝的平面筛网, 经外形加工(profiled)生成了具有凸区域和凹区域的表面的丝筛网。平面元件可以用这些组件中的一种制成, 或者也可以是重叠成分(overlapped components)的组合。

如果电流分配器的支持件 12 具有弹性并且在外壳 2、7 和各种构造的元件收紧时可以偏转, 则能够机械地保证确保隔膜-平面元件-氧阴极-电流分配器之间的紧密接触必需的压缩。选择地, 如果向平面元件-氧扩散阴极-电流分布器组件添加具有弹性的部件, 例如用线圈或波浪状层制成的导电垫, 则在支持件 12 为刚性时也可以获得必需的弹性。保持阳极外壳 2 内的压力高于阴极外壳 7 内的压力能够最终获得所需的压缩。这种更高的压力将隔膜推向疏水平面元件-氧阴极-电流分布器组件, 其支持件 12 在该实例中是刚性的, 确定了跨越各个界面全部延伸的有效接触。在工作期间, 电流发生器的阳极和阴极分别与阳极外壳 2 和阴极外壳 7 连接, 新鲜的氯化钠溶液供给到管口 (nozzle) 5, 废氯化钠溶液和产物氯从管口 6 排出, 新鲜的苛性钠溶液通过分配器 13, 例如有孔的管子, 注入, 并向下纵向跨过平面元件 9, 所得到的苛性钠溶液从管口 15 释放, 该苛性钠溶液包含由注入的

苛性钠和在氧气反应的作用下在阴极 10 产生的苛性钠的混合物。

作为第一个创新特点，本发明提供了一种多孔平面元件，其插入在隔膜与氧阴极之间，用高惰性的塑料材料制成，优选地为全氟化类型，从而具有非常高的疏水性，并且作为第二个创新特点，在优选实施例中，向上的氧气流（或者含氧气体）供给到下管口 17（或者如果适当地加工尺寸的话，供给到同一个用于释放产物苛性钠的管口 15），供给量相对于施加到阴极的总电流的需要量超出 10-20%，同时从上管口 14 释放多余的量。

在先前技术中考虑用于制造平面元件的材料是亲水类型：这一特点可能是因为苛性钠的润湿性被认为是防止由阴极孔泄漏产生的氧气泡永久地粘附平面元件的内表面所必需的。显然在这种环境下，电流流动受到气相阻碍，将浓集在液体占有的区域内，结果增加池电压。亲水性使可以用于构建平面元件的材料的选择基本上限制为金属和金属氧化物，因为塑料材料通常典型地是疏水的。例如，假定苛性钠溶液的表面张力为 80 达因/厘米，则测得的接触角分别为 PTFE 130°，石蜡为 120°，聚乙烯为 105°。相反已知，亲水材料的接触角小于 90°：考虑金属表面，通常完全可润湿，并且实际上与苛性钠的接触角接近 0°。如果从理论观点，完全润湿性有效地为平面元件完全被液体占据提供了良好的保证，同样真实的是，必须用来获得这种润湿性的金属或金属氧化物通常在含有痕量过氧化物的热苛性钠存在下不够稳定。这里，不够稳定并不意味着平面元件的结构在相对短的工作时间内被破坏，而是金属离子的释放，虽然缓慢，但足以污染隔膜聚合物，结果从实践的观点，性能在不可接受的时间内发生退化，似乎唯一没有这一效果的金属是银，其保护性氧化物足够致密且不可溶，将金属离子的释放降低到不能够损害隔膜的数量。但是显然，用银构建平面元件使得生产成本不能为广泛的工业应用所承受。同样，使用其它金属，例如涂布有银层的不锈钢或镍也不是一种解决方法：实际上，因为平面元件直接与隔膜接触，所以离子释放必须保持在极低的水平，这只能通过用昂贵的处理过程获得高厚度加以保证。实际上，平面元

件的临界状态 (criticality) 显然超过电流分配器 (图 1 的 11), 其基本上与隔膜表面隔离, 可以用涂布有薄且相当廉价的银层的金属制成: 层的不可避免的孔隙允许离子从基底金属 (base metal) 有一定的释放, 然而考虑电流分配器相对于隔膜的位置, 这是可以忍受的。作为结论, 先前技术推荐使用亲水材料生产平面元件, 这使得本发明特别出乎意料, 根据本发明, 采用塑料材料, 特别是上面已经看到的具有高接触角从而具有高疏水性的全氟化塑料材料, 用于平面元件获得了非常令人满意的结果。这些塑料材料能够如上所示地使用, 或者作为厚度为例如 0.2-0.3mm 的无孔涂层施加到用碳素钢、不锈钢、镍合金制造的金属平面元件上。因为疏水性是上述材料的特点, 所以氧气泡俘获在平面元件结构内是生理性的, 从而具有本发明平面元件的池的电压应当显然地高于根据 EP 1033419 A1 实现的等效池的典型值, 其平面元件具有亲水特性。不希望对本发明有任何的限制, 通过使阴极处于与平面元件直接相邻的位置, 有可能不发生由被捕获气泡产生的预期的负效应: 实际上阴极是设计用于吸收氧气的电极, 并且由于这一功能, 能够消耗可能存在于平面元件内的氧气泡, 如果不彻底, 则当然处于大量的形式。因此, 如果这一理论假说有效地与实际一致, 则能够理解如何利用根据本发明的氧阴极-疏水平面元件组合获得至少与采用在先前技术中公开的氧阴极-亲水平面元件组合所能够获得的一样满意的结果。这一结论被实例 1 中描述的实验充分地支持, 其中还证明, 根据本发明实现的池的工作稳定性异常地高。这一大工业关联的结果很可能得自于用作制造平面元件优选解决方法的全氟化材料的化学惰性。在长时间工作之后, 化学惰性也能够阻止可污染隔膜的物质的释放。同样在实例 1 中说明的实验还证实, 根据先前技术构建的具有用金属制成的亲水平面元件的池会受到池电压缓慢增加的影响, 这是一个通过向基底金属 (base metal) 施加银层, 即使具有恒定的厚度, 未能解决的问题: 只有当平面元件用纯银制造时, 池电压的稳定性才能够获得与本发明相当的结果。作为进一步的优点, 全氟化材料在已知典型的氯碱电解的 80-90°C 范围内特别地具有良好的机械性

能。因此，平面元件保持其形状不变，特别是空隙对占据的体积的比率（void to occupied volume ratio）和孔隙率，没有被前述用于保持隔膜-平面元件-氧阴极-电流分配器组件初始接触的弹性支持件或者压力差挤压（squeezed）。

在特别优选的实施例中，本发明使得供给到池下部的氧气（或者含氧气体）向上通过位于氧阴极后部的间隙。这种流动为池的安全工作保证了基本的要素。为了理解这一观点，其是任何工业应用的基本要素，要有利地记住氯碱电解用两个截然不同的池电压表征，其取决于工作是传统的氢气析出阴极方式，还是氧阴极方式：在前一情况下，池电压在大约 2.5 伏特（低电流密度）到典型地 3-3.3 伏特（电流密度为大约 $3-5\text{kA/m}^2$ ）之间，而在后一情况下，池电压范围为大约 1.6 伏特到 2.2-2.6 伏特，其显著节约能量消耗，如开始所讨论的。当池在最高电流密度下工作时，其在 2.2-2.6 伏特下行使功能（这是在工业应用中使资金总额最小所需要的），特别是在工作一定数量的小时之后，这时氧阴极中混入的催化剂的活性经历了不可避免的生理性恶化。如上略微指出的，等于或高于 2.5 伏特的池电压值也会使氢气析出，特别是在如下区域内，其中出于结构（例如减少孔隙率）或者工作相关的原因（例如完全局部淹没），氧扩散被阻碍。因此在这些情况下，氢气析出和氧气消耗同时发生，从而氢气不可避免地与沿着阴极后部流动的氧气混合，形成潜在的易爆混合物。为了避免这些危害，必须使用位于废氧气（或含氧气体）释放处的适当传感器监视氧气中的氢气百分率。如在根据本发明的实验中（见实例 2）已经发现的，随着氧供给到池的上部，这种测量完全不可靠，因为通过传感器测量的氢气含量即时地强烈易变，与氢气的有效产生无关，氢气的产生是工作条件的函数，特别是池电压和电流密度。这种不可靠性不是传感器的固有特征，而是在贮存氧气流的间隙内产生氢气的机制所固有的，该间隙具有 1-1.5m 的垂直扩张。实际上，当氧供给到池的上部时，由于该气体的密度比氧气的密度低而发生氢气分层（layering）过程：简要地讲，可以说，在从池顶部到底部向下流动的氧气和具有自然的上升

到顶部的趋势的氢气之间建立对流。这一情况，特别是在低循环的区域内，容易导致富集氢气的气囊（pockets）形成，因此有危险，其使工作完全不可靠。周期性释放这些气囊使得所释放的氧气中氢气的百分比波动，如传感器测得的。

相反，如果向池下部供给氢气，则其向上的流动与如前所述的自然上升的氢气扩散方向一致。实际上，对氢气诱导由氧气驱动的拖曳（drag），能够非常有效地防止具有高氢气含量的气囊的形成。这一工作假说实际上是由传感器提供的数据证实的，传感器的波动是极其有限的（见实例2）。作为结论，显然将氧供给到安装有去极化阴极的池的下部大大提高了工作的可靠性，这不仅仅是对先前技术的改变，其中先前技术总是推荐从顶部供给。通过采用氧气的入口分配器和出口歧管，例如长度与池相同并放置在池下部和上部的有孔管，能够进一步提高从底部供给的效率。这种设计如图2所示，其中草绘了图1中池的前视图。（池下部过量供给的）氧气的出口14与内部歧管18相连，并且同样的入口17与分配器19相连，两者都是有孔管，其中孔优选地沿着下母线（lower generatrix）布置，以便允许容易地释放可能被浓缩的相。本发明第二个特点的进一步改进在于引入了合适的折流板（baffles），用于给氧气流提供具有高线性速度的锯齿形运动，有利于与氢气均匀地混合。该设备如图3所示，其中加工成水平条的折流板用20表示。气流的方向如箭头所示。条20具有一些孔，图中未显示，以便于释放分离在其表面上的浓集物。孔的整体部分至少比位于每个条的末端部分和池外周之间的流动部分低一个数量级。

最后，在氧气流部分，优选地在图3实施例的部分22内，能够有利地插入多孔物质23，其是高度多孔的材料，对气流具有低抗力，并且在其表面具有能够促进氢-氧再结合的催化剂膜，诸如例如中等数量的铂系金属，如铂本身和钯。通过最后的实施例，不仅实现了高气体混合的目的，而且自由氢气的百分比也同样地减小了。因此有可能使安装有氧阴极的池在所产生的氢气量较大时也能够完全安全地工作，也能够形成不稳定的混合物，即使根据本发明的装置获得了最佳

的混合。

本发明已经参考具有氧阴极的氯碱电解加以说明，且这是一个具有更大工业关联的应用。如开始所述，本发明也能够有效地用于其它的处理，例如碱金属硫酸盐的电解，其中使用氢气消耗阳极代替传统的氧气析出阳极，如美国专利 4,561,945 中公开的。在这种情况下，具有所有前述特点的平面元件插入在隔膜与氢气消耗阳极之间，并且通过硫酸渗流溶液 (percolating solution)，其优选地含有碱金属硫酸盐。而且，向池下部供给氢气以防止氧气局部富集，其方式与在氯碱电解中讨论的完全相同，其中氧气是停滞区 (stagnating zone) 的阳极副产物。进一步的应用可以是碱性燃料电池。

实例 1

这一实例的数据是使用一些根据图 1 的草图构建的池在实验室里获得的。更明确地，每个池都具有 100cm 的高度和 10cm 的宽度，具有两个外壳，和分别用钛和镍制成的阳极 2 和阴极 7。而且，被支持在刚性支持件 4 上的阳极 3 由 1mm 厚的钛拉平膨胀筛网 (titanium flattened expanded mesh) 构成，筛网上具有长斜方形的开孔 (对角线 = 4mm × 8mm)，并安装有包括钛、铈和钨氧化物的用于氯气析出的电催化剂膜。电流分配器 11 由两部分制成，两部分都由 1mm 厚的具有长斜方形开口 (对角线 = 4mm × 8mm) 的镍膨胀筛网构成，筛网固定在柔性支持件 12 上，焊接于第二个 0.5mm 厚的具有小长斜方形开口 (对角线 = 2 × 4mm) 的镍膨胀筛网上，电涂布 (galvanically coated) 10 微米的银以保证与氧阴极有适当大量的具有低电阻的接触点。氧阴极包括 80 个网孔 (mesh) 的银丝网 (直径 0.2mm)，其具有两个层，一个层位于其一个表面上由适合于氧气还原的催化剂颗粒与四氟乙烯颗粒按重量 1:1 混合组成 (20% 银在 Vulcan XC-72 碳上，总共 20g/m² 的银)，第二个层在其另一个表面上由 SAB 碳颗粒与四氟乙烯颗粒按重量 1:1 混合组成，全部在 330°C 下烧结，最终厚度为 0.5mm。

平面元件用由 1mm 直径的金属丝形成的筛网制成，金属丝被交叠和焊接从而形成特征为两个表面上的连续通道的长斜方形开孔（直径 = $5 \times 10\text{mm}$ ），两个表面具有大约 2mm 的总厚度，分别根据本发明用聚四氟乙烯、高密度聚乙烯和聚丙烯制造，作为与根据先前技术的用涂布有 10 微米银的镍和纯银制造的比较。

当两个外壳，阳极 2 和阴极 7，用合适的系棒（tierods）拉紧时，阴极电流分配器 11 在柔性支持件 12 的推动下向阳极隔膜（Nafion N2010WX 型）-平面元件-氧阴极组件施加大约 300g/cm^2 的压力。

池的阳极室用大约 20% 的氯化钠溶液冲洗，同时 32% 的苛性钠溶液以大约 25 升/小时的时间恒定流速沿着平面电极渗出。最终，池在上部被供给纯氧，其相对于反应所需超出 10%。残余氧气从池下部通过合适的管口（图 1 中的 17）释放。在 85°C 的温度和调节为 400 安培（ 4000A/m^2 ）的电流下，在两天设置期（settling period）之后所确定的池电压为 2.30V，实际上与平面元件类型无关。然而，在工作 42 天之后，尽管安装有用聚四氟乙烯、高密度聚乙烯、聚丙烯和纯银制造的池的电压结果没有改变，但是由银涂布镍网构成的池的电压显示每天有 30-40 毫伏数量级的增加趋势。在 2.5V 时，工作终止，并且检查池，发现隔膜呈现褐色。随后的分析显示，隔膜含有大量的镍。大约工作 50 天之后，检查到含有聚丙烯平面电极的池电压迅速增加，伴随着渗流苛性钠流速急剧减小。在关闭并打开池进行检查期间，检查到平面元件有可以察觉的挤压，这归因于聚丙烯平面元件的大范围破裂，可能是由于痕量过氧化物对聚合物链第三位碳原子的攻击造成的。恶化导致苛性钠渗流的有效部分大量减少。

在具有高密度聚乙烯平面元件的池工作 72 天时进行的一项检查显示，部分挤压仍然没有对渗流苛性钠的流速造成影响。

安装有用聚四氟乙烯和银制成的平面元件的池连续工作 224 小时，总体电压增加为 20-30 毫伏，苛性钠渗流的流速没有可以察觉的变化。在肉眼检查时，各个部分没有显示任何的异常。无色外观的隔膜在随后的分析中显示含有少量源于氯化钠溶液的钙和锰和只含有可

以忽略的痕量镍。

实例 2

本实例的检测使用实例 1 中具有根据本发明用聚四氟乙烯制成的平面元件的池进行，其唯一的区别在于用作电催化剂的银含量限制为 $10\text{g}/\text{m}^2$ 。其目的是从工作一开始再现由于下述情况出现的缺乏活力的情况，这是由于循环苛性钠中含有的杂质所导致的不可避免的催化剂中毒和/或由于关闭并随后开启所导致的催化剂改变（会改变催化剂颗粒尺寸的溶解/重沉积现象）的结果。

在实例所示的条件且特别地具有 $4000\text{ 安培}/\text{m}^2$ 的电流密度时工作，检查到了 2.6V 的稳定电压。在这种情况下，对两种情况的，即根据本发明氧气从池下部供给和在先前技术中描述的从上部供给，被释放氧气所含的氢气进行分析。

在前一情况中，即时检测到了相当稳定的 470 份每百万（ppm）的体积浓度（最大波动大约 50ppm ），然而在后一情况中，检测到了相当中等的浓度，例如大约 50ppm 的数量级，变化的峰值为 $4000\text{-}5000\text{ppm}$ 。这种性能很可能解释为假定氢气主要在氧气难以扩散的有效扩展区域内产生，且氧气的向下流动与氢气向池上部扩散的自然趋势相反。这一情况可以导致富氢的囊泡的形成，其是工作安全性的很大的潜在危险。根据本发明利用基本上与氢气扩散的自然方向一致的上升氧气流工作必然地除去了局部氢气富集的可能性。

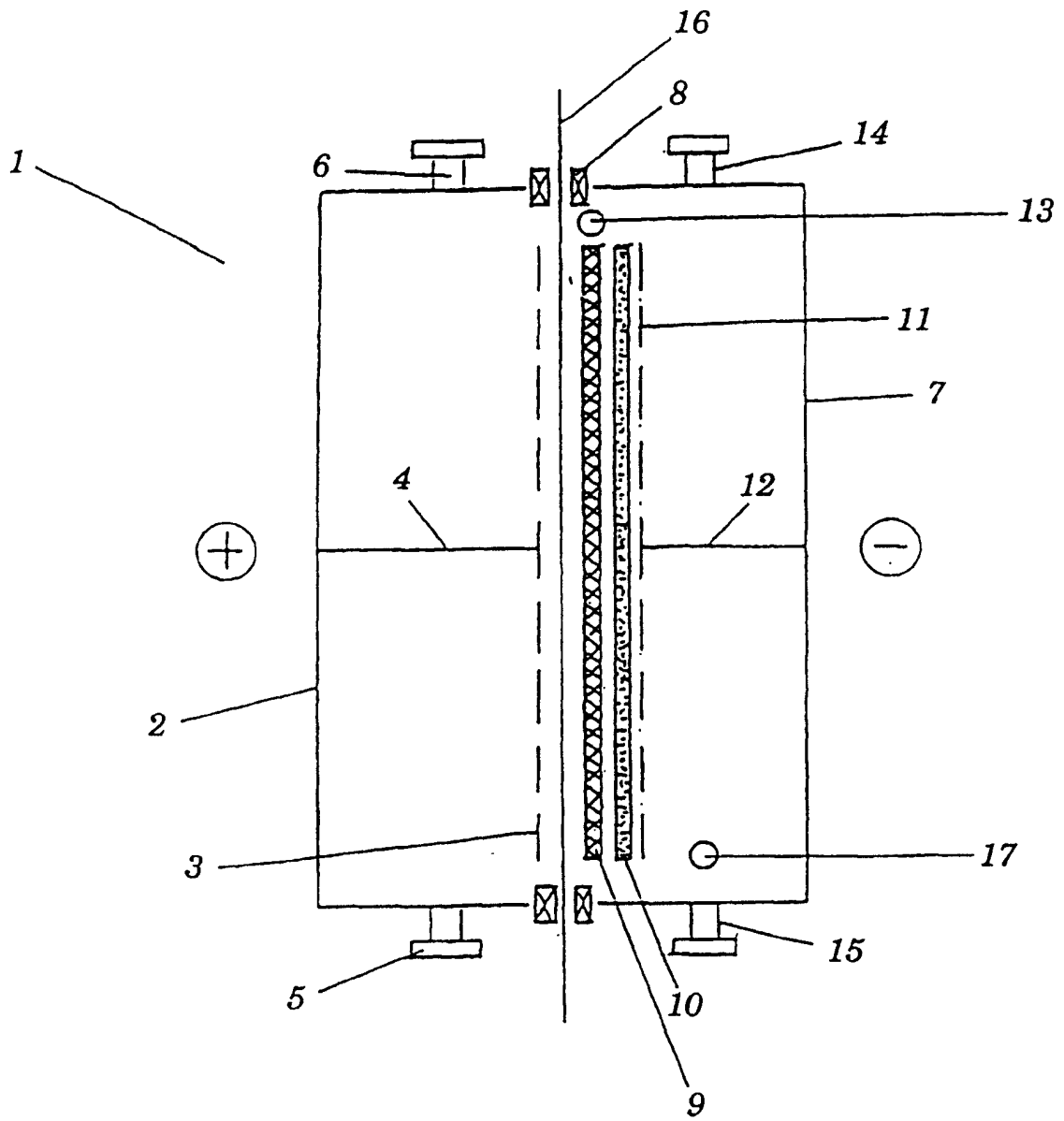


图1

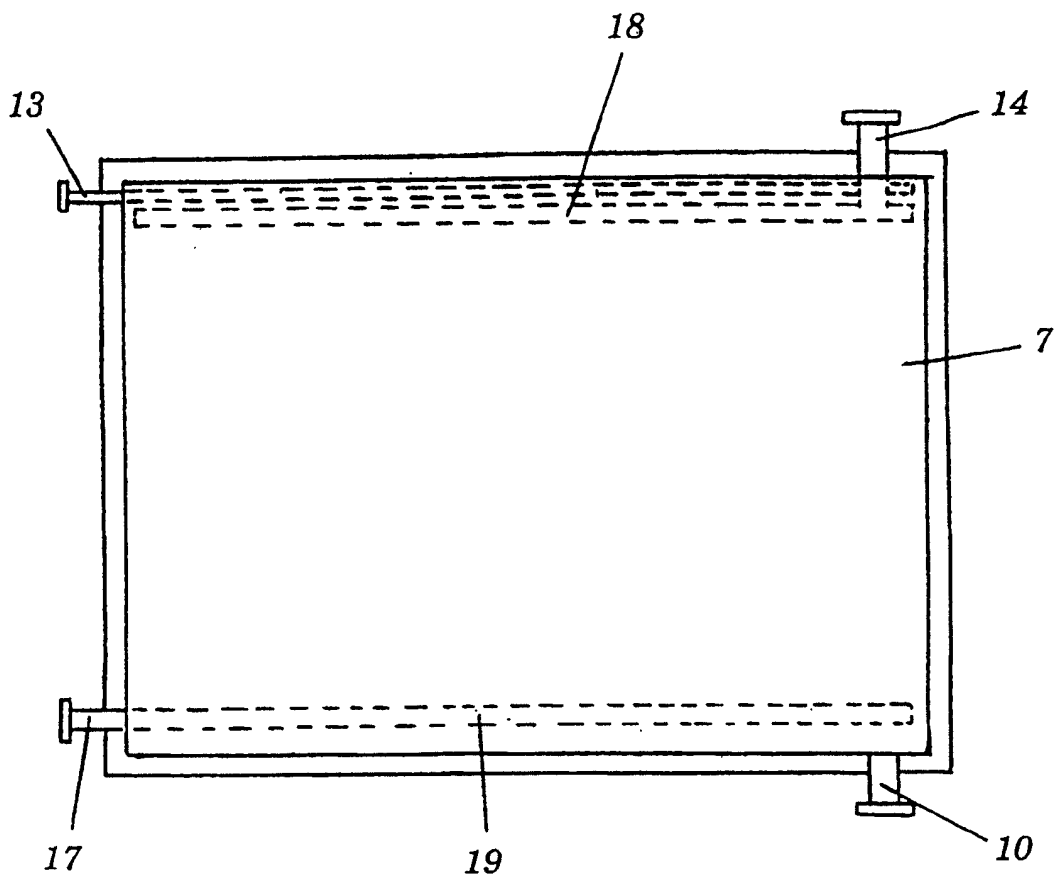


图2

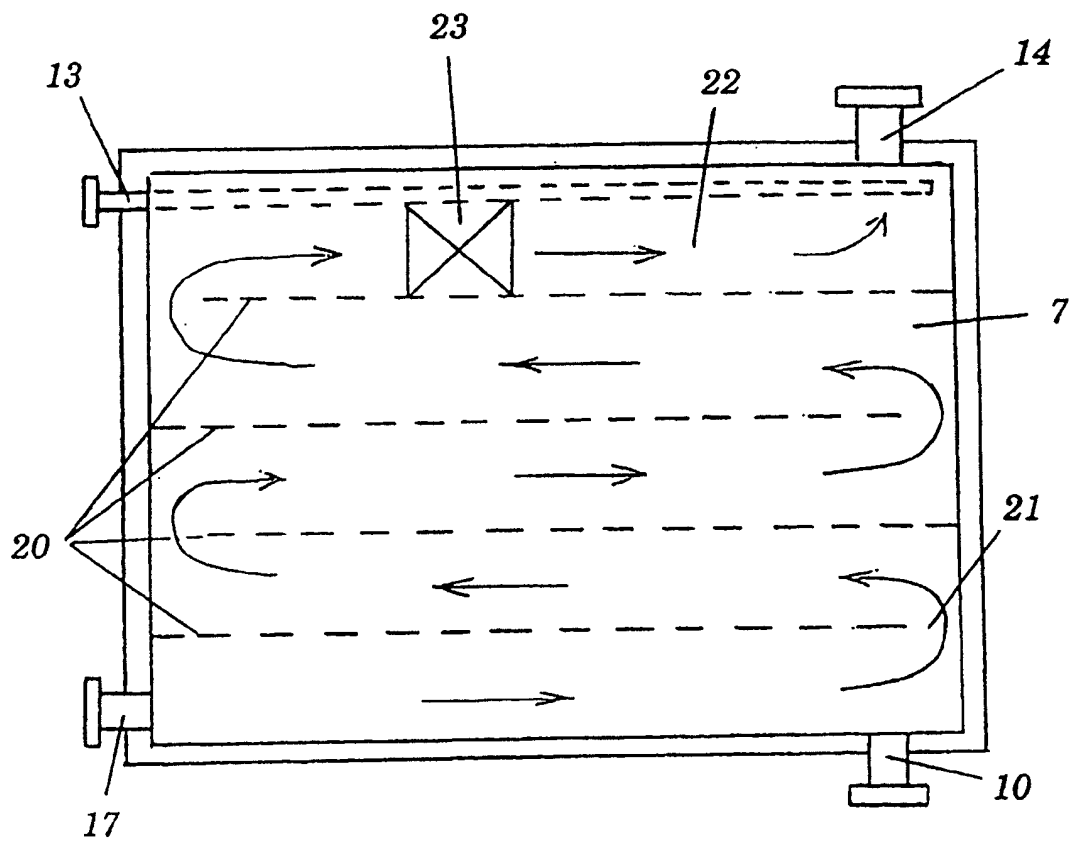


图 3