



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105594016 A

(43) 申请公布日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201480054129. 9

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

(22) 申请日 2014. 07. 30

代理人 陈小刚

(30) 优先权数据

2013902844 2013. 07. 31 AU

2013904802 2013. 12. 10 AU

2013904803 2013. 12. 10 AU

2013904804 2013. 12. 10 AU

2013904806 2013. 12. 10 AU

(51) Int. Cl.

H01M 4/00(2006. 01)

G25B 11/00(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2016. 03. 30

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2014/050160 2014. 07. 30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02015/013765 EN 2015. 02. 05

(71) 申请人 奥克海德莱克斯控股有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士州

(72) 发明人 G·F·斯维吉斯 A·纳特斯塔德

D·安蒂奥霍斯 F·W·汤普森

S·T·贝尔尼 M·S·罗曼诺 郑文

陈俊 王彩云 S·D·克洛斯

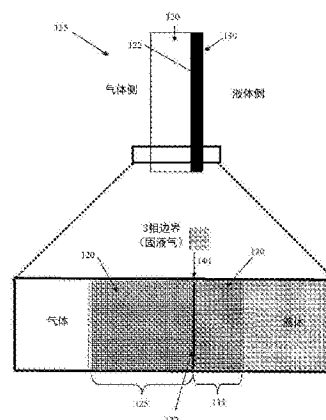
权利要求书5页 说明书41页 附图15页

(54) 发明名称

复合三维电极及制造方法

(57) 摘要

公开了优选地尤其在电化学和电合成应用中具有实际效用的气体可渗透3D电极。气体可渗透材料(如非导电多孔聚合物膜)被附连到一个或多个多孔导电材料。在另一方面,提供了一种用于制造气体可渗透3D电极(例如,气体扩散电极(GDE))的方法。3D电极可被用在电化学电池或设备中。



1. 一种气体可渗透3D电极,包括:
非导电的气体可渗透材料;以及
附连到所述气体可渗透材料的多孔导电材料;
其中三相固液气边界能够形成在面向所述多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。
2. 如权利要求1所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述电极是柔性的。
3. 如权利要求2所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述电极是螺旋缠绕或卷起的。
4. 如权利要求1到3中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,在所述电极的正常操作使用期间,所述气体可渗透材料是液体电解质不可渗透的,且所述多孔导电材料是所述液体电解质可渗透的。
5. 如权利要求1到4中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,与所述气体可渗透材料相邻地提供所述多孔导电材料。
6. 如权利要求1到4中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述多孔导电材料毗连所述气体可渗透材料。
7. 如权利要求1到6中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,包括:
包括所述多孔导电材料的第一区;
包括所述气体可渗透材料的第二区;
其中所述第一区和所述第二区是不同的。
8. 如权利要求1到7中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述多孔导电材料是或包括网状物、网格、点阵、织物、网、或打孔薄片。
9. 如权利要求1到7中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述多孔导电材料是从以下各项的组中选择的:金属网;金属网格;金属点阵;金属织物;打孔金属薄片;涂敷有金属层的聚合物网、网格、点阵或织物;碳纤维或碳织物;以及多孔或隔开的金属元件。
10. 如权利要求1到9中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,还包括将所述多孔导电材料附连到所述气体可渗透材料的粘合材料。
11. 如权利要求10所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料与催化材料一起提供。
12. 如权利要求10或11所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料与导电材料一起提供。
13. 如权利要求10到12中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料包括碳黑颗粒、石墨烯、碳纳米管或布基球。
14. 如权利要求10到12中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料包括镍颗粒、或碳纳米颗粒。
15. 如权利要求10到14中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料包括离聚物。
16. 如权利要求10到15中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料包括基于磺化四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物。

17. 如权利要求10到16中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料被添加、铺设且至少部分地穿过所述多孔导电材料。

18. 如权利要求10到17中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料存在于所述多孔导电材料和所述气体可渗透材料之间。

19. 如权利要求10到18中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料提供反应物或产物能在所述多孔导电材料和所述气体可渗透材料之间迁移的多孔层。

20. 如权利要求10到19中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料渗透进入所述气体可渗透材料。

21. 如权利要求10到20中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料渗透进入所述气体可渗透材料达小于所述气体可渗透材料的厚度的深度。

22. 如权利要求10到21中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述粘合材料渗透进入所述多孔导电材料或遍布所述多孔导电材料。

23. 如权利要求7所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述第一区包括小于约20%碳原子。

24. 如权利要求7所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述第一区包括活性炭。

25. 如权利要求1到24中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,包括阻挡层。

26. 如权利要求25所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述阻挡层限制不合需要的气体渗透穿过所述电极的量。

27. 如权利要求25或26所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,在涉及水的应用中,阻挡层限制水蒸气渗透穿过所述电极的量。

28. 如权利要求25到27中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述阻挡层至少部分地由聚(甲基戊烯)、有机硅聚合物、全氟化碳聚合物、超支化氟碳聚合物、或它们的混合物来形成。

29. 如权利要求25到28中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述阻挡层位于所述电极的气体侧上,与所述气体可渗透材料相邻。

30. 如权利要求25到28中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述阻挡层位于所述多孔导电材料和所述气体可渗透材料之间。

31. 如权利要求1到30中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,还包括位于所述气体可渗透材料的与所述多孔导电材料相对的一侧上的第二多孔导电材料。

32. 如权利要求10到25中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述气体可渗透材料包括非编织层,所述阻挡层包括聚合物致密薄膜,所述多孔导电材料是或包括金属网格,并且其中使用所述粘合材料将所述气体可渗透材料在一侧附连到所述阻挡层且在另一侧附连到所述金属网格。

33. 如权利要求10到25中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述气体可渗透材料包括非编织层,所述阻挡层包括聚合物致密薄膜,所述多孔导电材料是或包括金属网格,并且其中使用所述粘合材料将所述气体可渗透材料在一侧附连到所述阻挡层且将所述阻挡层附连到所述金属网格。

34. 如权利要求1到33中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述气体可渗透材料具有<500nm的特征孔大小。

35. 如权利要求1到33中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述气体可渗透材料具有约50nm到约500nm的平均孔大小且由PTFE形成。

36. 如权利要求1到35中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述气体可渗透材料具有基本上均匀的孔大小。

37. 如权利要求1到36中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述电极的透气性基本上类似于所述气体可渗透材料的透气性。

38. 如权利要求1到37中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述电极具有高于0.2巴的湿润压力。

39. 如权利要求1到38中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述电极具有约3.4巴或更大的湿润压力。

40. 如权利要求1到39中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述电极具有约0.05m或更大、约0.1m或更大、约0.2m或更大、约0.3m或更大、约0.4m或更大、约0.5m或更大、约1m或更大、或者约2m或更大的宽度。

41. 如权利要求1到40中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述电极具有约0.5m或更大、约1m或更大、约2m或更大、约3m或更大、约4m或更大、约5m或更大、或者约10m或更大的长度。

42. 如权利要求3所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,经卷起或螺旋缠绕的电极具有约0.05m或更大、约0.1m或更大、约0.2m或更大、约0.3m或更大、约0.4m或更大、或者约0.5m或更大的直径。

43. 如权利要求1到42中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,在所述3D电极的正常操作使用期间,块3D电极是气体可呼吸的且是液体不可渗透的。

44. 如权利要求1到43中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,在使用中,所述三相固液气边界的宏观宽度与所述3D电极的厚度相比很窄。

45. 如权利要求1到43中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,在使用中,所述三相固液气边界相关于所述3D电极的宽度而言在宏观上基本上是二维的。

46. 如权利要求7所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,在使用中,所述三相固液气边界被形成在所述第一区和所述第二区的界面处且宽度小于400 μ m。

47. 如权利要求1到46中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述多孔导电材料被适配成完全或基本上完全充满所述液体电解质。

48. 如权利要求1到47中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述多孔导电材料至少部分地使用镍来形成。

49. 如权利要求1到47中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述多孔导电材料是镍网格或涂敷镍的网格。

50. 如权利要求1到47中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述多孔导电材料是涂敷有镍的不锈钢。

51. 如权利要求1到47中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述多孔导电材料至少部分地使用Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au和/或Ag来形成。

52. 如权利要求1到51中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述气体可渗透材料是多孔聚合物膜或结构。

53. 如权利要求1到52中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述气体可渗透材料至少部分地由气体可渗透的或不是气体可渗透的物质制成或形成。

54. 如权利要求53所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述物质是从以下各项的组中选择的:PTFE、ePTFE、聚丙烯、聚乙烯以及聚砜。

55. 如权利要求1到54中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述3D电极是气体扩散电极。

56. 一种包括如权利要求1到55中的任一项所述的气体可渗透3D电极的电化学电池。

57. 如权利要求56所述的电化学电池,其特征在于,所述电池包括多个柔性3D电极。

58. 如权利要求56或57所述的电化学电池,其特征在于,所述电池是螺旋缠绕的电池。

59. 如权利要求58所述的电化学电池,其特征在于,所述螺旋缠绕的电池具有约0.1m或更大的直径。

60. 如权利要求56到59中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,所述电化学电池被用于:

将空气氧气转换成更纯的氧气或纯氧;

制造过氧化氢;

水电解;和/或

燃料电池。

61. 如权利要求56到60中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,在使用中,所述电极在从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下操作。

62. 如权利要求56到60中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,在使用中,所述电极在从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $200\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下操作。

63. 一种气体可渗透3D电极,包括:

包括液体电解质可渗透的多孔导电材料的第一区;

包括在所述电极的正常操作使用期间液体电解质不可渗透的非导电的气体可渗透材料的第二区;以及

所述第一区和所述第二区的界面;

其中所述第一区和所述第二区是不同的且彼此相邻地放置,并且其中在操作中,三相固液气边界形成在所述界面处。

64. 如权利要求63所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,粘合材料被提供在所述界面之处和/或附近。

65. 一种制造气体可渗透3D电极的方法,包括以下步骤:

选择非导电的气体可渗透材料;以及

使用粘合材料将多孔导电材料附连到所述气体可渗透材料的一侧;

其中所述粘合材料渗透所述多孔导电材料。

66. 如权利要求65所述的方法,其特征在于,所述多孔导电材料和所述气体可渗透材料被层压在一起。

67. 如权利要求65或66所述的方法,其特征在于,所述粘合材料通过刷涂、印刷、喷涂、电镀或无电镀敷、粉末涂敷和/或浸涂被施加到所述多孔导电材料和所述气体可渗透材料中的任一者或两者,

68. 如权利要求65到67中的任一项所述的方法,其特征在于,所述气体可渗透材料、所述多孔导电材料以及所述粘合材料是分层的且通过压力辊。

69. 如权利要求65到68中的任一项所述的方法,其特征在于,所述多孔导电金属是基于憎水性来选择的以匹配液体电解质。

70. 一种气体可渗透3D电极,包括:

非导电的气体可渗透材料;以及

附连到所述气体可渗透材料的多孔导电材料;

其中所述电极的透气性基本上类似于所述气体可渗透材料的透气性。

71. 一种气体可渗透3D电极,包括:

非导电的气体可渗透材料;以及

附连到所述气体可渗透材料的多孔导电材料;

其中能够形成相关于所述3D电极的宽度而言宏观上基本上二维的三相固液气边界。

72. 一种气体可渗透3D电极,包括:

非导电的气体可渗透材料;以及

附连到所述气体可渗透材料的多孔导电材料;

其中所述电极是柔性的且具有约0.05m或更大的宽度。

73. 如权利要求70到72中的任一项所述的气体可渗透3D电极,其特征在于,所述气体可渗透材料具有约50nm到约500nm的平均孔大小。

74. 一种气体可渗透3D电极,包括:

非导电的气体可渗透材料;以及

附连到所述气体可渗透材料的多孔导电材料;

其中所述多孔导电材料毗连或紧贴所述气体可渗透材料。

75. 一种包括如权利要求70到74中的任一项所述的气体可渗透3D电极的电化学电池,其特征在于,在使用中,所述电极在从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $500\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下操作。

复合三维电极及制造方法

技术领域

[0001] 本申请涉及三维(3D)电极和三维电极的制造方法,例如用于制造实际上有用的3D电极的经改进的方法。在一特定示例中,本发明涉及3D气体扩散电极(GDE)和3D GDE的制造方法。在各种形式中,本发明提供各种电能和电合成设备 and 应用且使其实际上可行。

[0002] 背景

[0003] 多种电化学工艺依赖于具有多孔、3D结构而非平坦2D结构的电极的使用或被其彻底改进。

[0004] 对于需要在界面处同时存在不同物质相——液相、气相、以及固相——的许多电化学工艺而言,尤其如此。例如,氢氧燃料电池通常利用气态氧气和氢气在固相、电连接的催化剂(如铂金属)处到液态水的转化。为促进这一反应,需要能够提供三相固液气边界的电极。这样的电极必须包含气体和液体两者都可进入的经电连接的固相。

[0005] 3D电极也被用在工业电化学工艺中,其中慢反应动力学或低的、质量转移受限的电流密度(通常小于 $100\text{mA}/\text{cm}^2$)必需应用大型电化学活性表面积。

[0006] 若干不同类的3D电极已被开发。常见形式包括:

[0007] (1). 固定床电极,如

[0008] i. 网状电极;

[0009] ii. 毡或织物电极;

[0010] iii. 颗粒电极;

[0011] (2) 分层多孔电极。

[0012] 网状电极通常类似于导电网或网络。各示例包括液体和/或气体可穿过其移动的导电泡沫橡胶,如网状玻璃碳(RVC)。

[0013] 毡电极通常包括织物类导电网络,通常包括导电碳织物,如碳布电极。

[0014] 颗粒固定床电极通常包括通过压缩或烧结与像PTFE颗粒(PTFE=聚四氟乙烯或Teflon™)等憎水颗粒融合的大量多孔导电颗粒,如碳黑颗粒。这一制造过程中的关键变量是必须包括的PTFE的相对量。PTFE颗粒需要将该结构结合在一起并创建所需的多孔性。然而,PTFE的量必须能在该结构上给予中等的而非压倒性的憎水性。即,电极的憎水性应当允许部分而非全部进水,以由此允许在电极内创建三相固液气边界。因此,常规颗粒固定床电极的属性的优化通常涉及用来创建电极的固态混合物中包括的PTFE颗粒的相对量的优化。即,常规颗粒固定床电极通常通过操纵它们的憎水性来优化,以由此促进电极内三相固液气边界的形成。

[0015] 这一类型的颗粒固定床反应器的示例是“滴流床反应器”(TBR),其中液体和气体同时在催化剂颗粒的填充床上移动。为充当电极,滴流床反应器中的颗粒的表面上的材料需要彼此电连接,且共同地构成反应器中的阳极或阴极。滴流床反应器的憎水性通常是中等的,从而允许水和气体两者部分进入,以由此在床内创建三相固液气边界。三相固液气边界指的是涉及气体材料、液体电解质以及诸如来自电极或催化剂的固体物质的反应边界。通过调整床中的PTFE颗粒的相对量来使憎水性最优。

[0016] 这一类型的分层多孔颗粒固定床也普遍用在质子交换膜燃料电池中采用的气体扩散电极(GDE)中。这一类型的GDE通常包括与各种大小的PTFE颗粒融合在一起的不同大小的导电碳颗粒多孔层。最外层通常包含最小尺寸的融合碳黑和PTFE颗粒。最内层通常包含最大颗粒。可存在中等颗粒大小的多个中等层。

[0017] GDE内的颗粒大小的从中心最大到最外侧上最小这一梯度的意图是为了创建并控制电极内的三相固液气边界。这一边界应当具有最大的可能表面积。创建这样的边界通过控制颗粒之间的平均孔大小从而确保最小孔大小在边缘处且最大的在中心,来有效地实现。因为孔通常相对憎水(由于PTFE粘合剂),所以边缘处的小孔大小(例如,30微米孔大小)用于阻碍和限制液态水进入GDE。即,水只可渗透进入GDE相对短的距离,其中每单位体积的电化学活性表面积是最大的。作为对比,GDE中心处的较大孔(例如,150微米孔大小)允许以低压力沿GDE长度的迅速气体传输,其中气体随后形成三向固液气边界,其中液态水在GDE的边界处,其中每单位体积的电化学活性表面积是最大的。

[0018] 当前,分层多孔电极结构是以下各项的行业标准:

[0019] (1)常规单体GDE(例如,氢氧PEM燃料电池中使用的类型);以及

[0020] (2)混合GDE,其中GDE层已被纳入到电极内,通常在集电器和气体区之间。

[0021] 这一类型的GDE通常在操作期间显示出大量技术问题。这些问题很大程度上源自创建具有均匀孔大小和分布以及均匀(由GDE内的憎水PTFE粘合剂授予的)憎水性的无缝同构颗粒床的困难性。因为所造成的GDE结构中均匀性的相对缺乏,在GDE内创建的三相固液气边界可能是:

[0022] -不稳定的且波动的。边界在GDE内的位置可在反应期间经受变化的条件,这使得在操作期间边界不断地将自身重新分布到GDE内的新位置。

[0023] -非同构的。在遍历GDE的长度时,边界可位于GDE内广泛且不可预测的不同深度处。

[0024] -不一致的且不清楚的。在GDE内的某些点处,可以存在多个而非单个固液气边界。

[0025] -易发生故障。边界可能在操作期间在GDE内的某些点处发生故障,从而使得所需化学反应停止。例如,常见故障模式是GDE变得完全充满液相,从而破坏三相边界,这在行业中称为“水淹(flooding)”。水淹是燃料电池(如氢氧燃料电池)中需要将给料气体加湿的特定问题。水淹可由水经由系统性增量渗透穿过电极的非同构孔进入气体扩散电极而造成,或者它可以由给料气流中的水蒸气的自发凝结而造成。在所有情况下,水淹造成这样的燃料电池的电压输出和功率生成的下降。

[0026] 这一类型的问题无益于最优操作,且可造成不均匀、低出产率、不完整或不正确的反应,以及其他问题。

[0027] 上述水淹现象通常由在水经受任何种类的外部压力时水进入气体扩散电极而造成。例如,在1米高的工业电解池中,电池底部的水由于水的液压头而受压0.1巴。如果GDE在这一深度处被使用,则GDE通常将因进水而立即被淹,因为现代GDE具有非常低的“湿润压力”(也称为“进水压力”),通常小于0.1巴(虽然具有0.2巴的湿润压力的GDE最近在W02013037902中已被报告)。另外,GDE相对昂贵。

[0028] 常规的3D颗粒固定床电极和GDE

[0029] 当前,3D颗粒固定床电极和气体扩散电极(GDE)常规上通过混合碳黑和PTFE粉并

随后将固态混合物压缩成大块多孔电极来制造。

[0030] 所得结构的孔大小可通过管理所使用颗粒的粒子大小来被非常粗略地控制。然而,使用这一方法达成遍及整个电极的均匀孔大小是困难的,因为颗粒(尤其是类似PTFE的“粘性”颗粒)在压缩时通常不均匀地流动并且不将它们均匀地分布。因此,通常获得各种各样的孔大小。此外,创建具有小得均匀的孔大小(诸如 $0.05\mu\text{m}$ – $0.5\mu\text{m}$ 大小)的结构一般是不可能的。

[0031] 该结构的憎水性通常通过管理纳入到该结构中的PTFE的相对量来控制。PTFE将该结构结合在一起并创建所需多孔性。然而,它的量必须被仔细地控制以给予电极适当的中等憎水性。需要中等憎水性以确保部分而非完全的进水。在GDE的情况下,需要这一点以从而创建组成电极的碳黑基体内的固液气边界。

[0032] 在工业电化学电池中操作这样的电极时,尤其是在电合成和电能应用中,构造3D颗粒固定床电极和气体扩散电极的这一方法造成一些显著的实际问题。这些问题包括形成以下三向固液气边界:界定不清、不一致、不稳定、波动、非同构、且易发生故障(像水淹)。

[0033] 这一类型的问题很大程度上源自在制造工艺中固有地缺少控制,它尝试在单个步骤中创建电极的所有内在属性——包括多孔性、憎水性以及导电性。此外,该制造方法寻求在单个结构内同时优化所有这些属性。这通常实际上是不可能的,因为各属性是相互相关的,意味着优化一个可能使另一个降级。

[0034] 尽管有这些缺点,但将颗粒碳黑和PTFE组合成经压缩或烧结的固定床的办法仍然是制造用于工业电化学的GDE的标准方法。这一办法被用来制造例如在氢氧PEM燃料电池中使用的类型的单体GDE。甚至在电极内仅需要GDE组件的情况下,制造GDE组件的标准方法也将它形成颗粒碳黑和PTFE的经压缩多孔层。

[0035] 出于以上和其他原因,制造GDE的常规方法以及常规GDE的属性有待改进。

[0036] 图1(现有技术)以示意图的形式描绘了常规的3D颗粒固定床电极或气体扩散电极(GDE)110,如当前在行业中广泛使用的。

[0037] 在常规3D颗粒固定床电极或GDE 110中,导电元件(例如,碳颗粒)通常与非导电的憎水元件(例如,聚四氟乙烯(PTFE)Teflon™颗粒)和催化剂组合(使用压缩/烧结)成单个固定床结构110。固定床结构110具有中等憎水性、良好但不是最佳可用的导电性、以及在单个区域113上不均匀且不清楚地限定的孔结构。在3D颗粒固定床电极或GDE 110随后在一侧接触液体电解质且在另一侧接触气体物质,这些物理特征致使在电极110的主体内、在其外表面112下、以及在单个区域113内形成不规则分布的三相固液气边界,如图1中呈现的放大示意图所示。在三相边界处,电连接的催化剂(固相)与(液相或气相之一的)反应物和(液相和气相中的另一个的)产物同时接触。GDE 110内的固液气边界因此提供可例如通过施加特定电压来在其处促进电化学液体-到-气体反应或气体-到-液体反应的边界。三相固液气边界的宏观宽度在尺寸上与常规GDE的宽度相当或相似。常规GDE中三相固液气边界的厚度在燃料电池GDE中通常在 0.4mm 到 0.8mm 的范围中,在工业电化学GDE中最高至更高厚度,如若干毫米。

[0038] 因为3D电极的实际和商业重要性,所以新3D电极和制造3D电极的实用方法总是感兴趣的。对于许多工业电化学反应依赖于其有效操作的GDE而言,尤其如此。

[0039] 因此,已经作出努力来开发新3D电极及其制造方法。仅作为示例,US 7,229,944

B2教导了称为“电纺丝(electrospinning)”的新技术的使用,以生成包括装饰有催化剂材料的导电碳纤维的新颖的导电“纳米纤维”3D电极。

[0040] 存在着对新类型的实际上有用的三维(3D)电极的需求,优选地对于包括3D电极和/或3D电极的制造方法中的一者或多者的工业规模电能或电合成应用、电池、或设备而言。特别感兴趣的是可充当气体扩散电极(GDE)的3D电极。

[0041] 在本说明书中对任何现有公开(或从中导出的信息)或已知的任何事物的引用不是且不应被当作对现有公开(或从中导出的信息)或已知事物形成本说明书相关的领域中的一般常识的一部分的任何形式的暗示的确认或承认。

发明内容

[0042] 提供本概述以便以简化形式介绍将在以下示例中进一步描述的一些概念。本概述并不旨在标识所要求保护主题的全部关键特征或必要特征,也不旨在用于限制所要求保护主题的范围。

[0043] 在一个示例形式中,当前实施例的示例3D电极或GDE在以下方面有别于常规的颗粒固定床GDE:它们将3D电极或GDE的关键特征分成两个或至少两个不同的区域,与在常规GDE的单个主体内可能的情况相比,其属性中的每一者被改进且可被更完全地控制。这样的3D电极或GDE的示例实施例可包括液体和气体多孔导电材料,它可任选地还包括针对其催化能力和导电性被增强或优化的催化剂。导电材料被附连到、耦合到、接触、相邻地定位、毗邻非导电的且在电极的正常操作使用期间液体电解质不可渗透的气体可渗透材料,例如它可以是憎水性的,为其针对气体运送属性来选择、增强或优化的孔结构。正常操作使用例如是电极正如所预期地运作且未被水淹时。在一示例中,气体可渗透材料的表面面向多孔导电材料。气体可渗透材料的表面可以(但不一定必需)触及或接触多孔导电材料,例如,可存在可包括一种或多种催化剂的中间粘合材料或层。气体可渗透材料和多孔导电材料的界面或边界区在气体可渗透材料的表面处或附近。在电极处于使用中时,三相固液气边界能够形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。在这一上下文中,“在表面处或附近”意指在作为粘合材料(如果存在的话,且如本文讨论的)的厚度的距离内,或在作为三相固液气边界本身的宏观宽度的距离内,或在作为气体可渗透材料和多孔导电材料的任何重叠的距离内,或在作为多孔导电材料的宽度的距离内。三相固液气边界不必确切地形成在表面‘处’,而是可在接近、相邻、毗连、紧接或之内、或邻近的意义上形成在表面‘附近’。三相固液气边界可响应于施加过量气体或液体压力而进一步移动,然而在正常操作使用期间,边界将保持‘靠近’该表面,如所描述的。

[0044] 优选地,这两个区域(包括多孔导电材料的第一区域和包括非导电的气体可渗透材料的第二区域)基本上是不同的、分界的或分开的,但它们彼此相邻、毗连、接触或毗邻地定位,使得存在界面或边界区或可能存在重叠。

[0045] 在这样的示例实施例中,非导电的液体电解质不可渗透或憎水的气体可渗透材料具有比常规GDE中可达成的孔更清楚地限定、更均匀且平均大小更小的孔。液体和气体多孔导体(优选地提供有催化剂)可比常规GDE更具导电性,同时其低憎水性可以看到在正常操作条件下多孔导体完全或基本上完全充满液体电解质,从而增强或最大地促进催化作用。相反,在优选的形式中,非导电的憎水的气体可渗透材料的高憎水性通常将看到在大气压

力下气体可渗透材料完全或基本上完全没有液体电解质,从而增强或最大地促进出入GDE的气体运送。

[0046] 在这样的示例实施例中,3D电极或GDE在导电侧接触液体电解质且在非导电侧接触气体材料,随后以上物理特征使得在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近形成三相固液气边界,它也可以在这两个不同区域之间的界面处。这一边界与常规GDE中的三相固液气边界相当不同。它在以下方面不同:与在常规GDE中可达成的相比,它被更清楚地限定、更窄、更稳定、和/或更稳健。因而,在优选实施例的操作中,三相固液气边界形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近(它也可以在多孔导电材料(它可包括催化剂)与非导电的气体可渗透材料的界面处或边界区)。例如,与电极的宽度或厚度相比,这提供了具有相对窄的宏观宽度的三相固液气边界。

[0047] 这些特征是重要的,因为发明人发现示例实施例3D电极或GDE可以在这两个区域的界面处或附近提供具有经增强的或最优地导电的、经改进的或最大地催化的结构的、促进经改进的或最大化气体运送的经增强的或最优孔结构,例如憎水孔结构。实际上,在示例实施例3D电极或GDE中的三相固液气边界处,气体扩散电极的关键属性中的每一者可以是理想的,或至少与以其他方式可能的相比更接近理想。

[0048] 发明人还发现这一增强或优化的效果产生了惊人的且显著的电化学性能。尽管三相固液气边界更窄且被限于是二维(2D)或基本上2D的宏观几何结构,但在示例实施例3D电极或GDE中的三相固液气边界的电化学能力显著改进且实际上远超常规GDE的电化学能力。这样的三相固液气边界可以例如向示例实施例3D电极或GDE给予各种意料之外的且新颖的电化学能力,包括:

[0049] 1.比常规GDE中可达成的高得多的湿润压力和气泡点。“湿润压力”被定义为GDE的液体电解质侧上相对于GDE的气体侧的最低过压,在此液体电解质渗透并使GDE水淹。“气泡点”被定义为GDE的气体侧相对于GDE的液体电解质侧的最低过压,在此气体吹过GDE并在液体电解质侧上的电极表面处形成气泡。各示例实施例GDE通常具有超过0.2巴的湿润压力和气泡点,而常规GDE通常具有0.2巴或更小的湿润压力和气泡点。

[0050] 2.与常规GDE可实现的相比,更低的电阻抗、更高的电催化活性和反应性、以及催化材料的更高效的利用率(如果使用的话),尤其是但非排他地在相对低的电流密度下操作时;以及

[0051] 3.促进迄今不可达到的气体-到-液体或液体-到-气体电化学反应的表观容量,或至少改进迄今尚未证明实际上可行的电化学反应,尤其是但非排他地在相对低的电流密度下操作时。

[0052] 因而,在各特定示例中,这样的3D电极或GDE显示出唯一且界定极其清楚、狭窄、稳定和/或稳健的三相固液气界面。这样的界面所造成的一个效果是得自固液气界面的高质量的不同寻常的高电化学和催化活性。例如,发明人观察到本公开实施例的示例GDE能够从大气中自发地、积极地且选择性地隔离氧气,即使氧气仅构成大气的20%。因而,这一类型的示例GDE可被用来以与迄今可能的更具电效率及经济效率的方式来促进Dow Huron工艺。类似地,各示例GDE已证明能够促进发生在室温直接甲烷燃料电池中的迄今未知的反应。

[0053] 这些增强提供了超过常规GDE的意料之外的改进。它们看起来因为制造现有技术中当前采用的常规颗粒固定床GDE的制造以在单个材料内同时创建所有主要物理属性为基

础。这样的办法实际上忽略了GDE的关键属性(即,孔结构、憎水性、气体运送、液体运送、导电性、以及催化活性)通常是相互依赖的且因此不宜于在单个材料内容易地并发增强或优化。本文描述的示例实施例GDE将这一限制纳入考虑且分开地优化关键属性中的一者或多者,从而在这两个不同区域的界面处达成更理想的总体属性。

[0054] 发明人还发现各示例实施例GDE可以按极其低成本的方式来被制造,从而允许实际使用以下各项:(i)相对低的电流密度,这最小化电损失并最大化电效率,和/或(ii)包括地球丰富元素的只在较低电流密度下高效地操作的低成本催化剂。通过这些手段,制造实际上且经济上可行的大规模电化学电池以用于工业规模电合成和电能应用中变得是可能的。这样的电池可达到在大规模生产和能量环境中迄今不可获得的能量效率。例如,氯可以使用氯-碱工艺以91%的能量效率来规模化制造,而最佳可获得的工业氯-碱工厂达到66%能量效率。

[0055] 如本文所使用的,三维(3D)电极是固态的气体可渗透或液体流过式电极,其有效表面积大于电极的几何2D表面积。3D电极是通常改进一个或多个反应物质到3D电极表面的运送(通过利用经增加的有效表面积)的非平坦电极。对3D电极的引用应当被认为还包括流过式电极或多孔电极。

[0056] 对气体可渗透材料的引用应当被认为是包括任何形式或类型的气体可渗透介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构、或它们的组合的一般引用。

[0057] 对气体可渗透材料的引用还应被认为任何介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构,这些介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构是可渗透的以允许移动、转移、渗透或运送一种或多种气体穿过或跨过该材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构(即,气体可渗透材料)的至少一部分。即,制成气体可渗透材料的物质本身可以或可以不是气体可渗透的,但由该物质形成或制成或者至少部分地由该物质形成或制成的材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构是气体可渗透的。气体可渗透材料可以是多孔的、可以是至少一种非多孔材料和一种多孔材料的复合、或可以完全是非多孔的。气体可渗透材料也可被称为“可呼吸”材料。仅作为阐明示例而不施加任何限制,气体可渗透材料的示例是多孔基体,且制成或形成气体可渗透材料的物质的示例是PTFE。

[0058] 对多孔导电材料的引用应被认为任何介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构,这些介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构是可渗透的以允许移动、转移、渗透或运送一种或多种气体和/或液体穿过或跨过该材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构(即,多孔导电材料)的至少一部分。即,制成多孔导电材料的物质本身可以或可以不是气体和/或液体可渗透的,但由该物质形成或制成或者至少部分地由该物质形成或制成的材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构是气体和/或液体可渗透的。多孔导电材料可以是复合材料,例如包括一种以上类型的导电材料、金属材料、或者包括导电或金属材料以及非金属材料。仅作为阐明示例而不施加任何限制,多孔导电材料的示例包括多孔或可渗透金属、导体、网状物、网格、点阵、布、编织或非编织结构、网或打孔薄片。多孔导电材料也可以是具有“类金属”导电属性的材料。例如,多孔碳布可被认为是多孔导电材料,因为它的导电属性类似于金属的导电属性。

[0059] 在一个示例方面,各实施例提供不同3D电极及其制造方法或工艺。3D电极已被发现使得工业电化学和电化学设备中的各种电能和电合成过程是实际的或改进其实用性。

[0060] 各示例实施例还提供了用于执行这样的电能和电合成反应过程的新类或类型的螺旋缠绕的反应模块、电池、系统或设备。各实施例还允许对这样的电能和电合成反应过程中所涉及的液体和/或气体的经改进的或完全的控制和/或调节。该新类或类型的3D电极在各种应用中的使用的各方面在申请人同时提交的各PCT专利申请在2014年7月30日提交的“Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)(具有气体扩散电极的电合成或电能电池)”、2014年7月30日提交的“Modular Electrochemical Cells (模块化电化学电池)”、以及2014年7月30日提交的“Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions(用于管理电化学反应的方法和电化学电池)”中描述,它们全部通过援引纳入于此。

[0061] 在进一步的示例方面,提供了一种气体可渗透3D电极,包括:气体可渗透材料;以及附连到气体可渗透材料或定位在其附近的多孔导电材料。在一优选方面,气体可渗透材料是在电极的正常操作使用期间非导电的且液体电解质不可渗透的,例如憎水的。优选地,三相固液气边界能够形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。在另一方面,提供了一种气体可渗透3D电极,包括:气体可渗透材料,优选地是非导电的且液体电解质不可渗透的;附连到气体可渗透材料或定位在其附近的多孔导电材料;以及与多孔导电材料电连通的催化剂,其中催化剂可以位于多孔导电材料上或气体可渗透材料上,或者催化剂可位于多孔导电材料和气体可渗透材料两者上。在其他示例方面,多孔导电材料可附连到、固定到气体可渗透材料、毗邻气体可渗透材料放置、或以某种程度的间隔来置于气体可渗透材料附近。在另一示例方面,多孔导电材料优选地通过使用粘合材料(它也可提供有一种或多种催化剂)附连到气体可渗透材料。气体可渗透3D电极也可被称为气体可渗透复合3D电极。

[0062] 在优选示例中,气体可渗透材料是非导电的且是液体电解质不可渗透的,且多孔导电材料是液体电解质可渗透的。优选地,气体可渗透材料是与多孔导电材料不同的材料,它们作为薄片或层来提供且被层压在一起。

[0063] 优选地,多孔导电材料附连到、耦合到、接触、相邻地定位、毗邻非导电的气体可渗透材料,该气体可渗透材料沿该气体可渗透材料的面向多孔导电材料的表面可以是憎水性的。优选地,这一安排随后形成或提供多孔导电材料和非导电的气体可渗透材料的界面(或它们之处或之间的边界区域)。还优选地,这形成或提供了不同的、分界的或分开的两个区域(包括多孔导电材料的第一区域和包括非导电的气体可渗透材料的第二区域)。优选地,第一区域和第二区域被彼此相邻放置、毗邻、接触或邻接,使得存在第一区域和第二区域之间的界面或边界区域。因而,在优选实施例的操作中,三相固液气边界形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。优选地,这也在第一区域(即,多孔导电材料,它可包括催化剂)和第二区域(即,非导电的气体可渗透材料,它也可包括相同和/或不同的催化剂)的界面(即,在边界区域之处或之内)处或附近。

[0064] 作为解释性示例,发明人已发现,将诸如具有相对均匀和界定清楚的气体可渗透结构的聚合物等材料与诸如举例而言金属网、网格、点阵、布或网、或打孔金属薄片等多孔导电材料(本文中也称为多孔或可渗透金属元件、材料、或层)组合/层压在一起,可以产生具有意料之外的且新颖的属性的复合3D电极,如不同寻常的高电化学和电催化活性、稳健性、和/或每单位体积高效电化学反应面积。

[0065] 发明人进一步发现,在通过仔细地校准的制造工艺创建了该界面或边界区域时,最佳地观察到不成比例地放大的电化学属性。当电极在相对低的电流密度下操作时,经改进的电化学属性也被观察到,这些电流密度诸如从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $500\text{mA}/\text{cm}^2$,或优选地从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $200\text{mA}/\text{cm}^2$,或优选地从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ (包括边界值)。经放大的属性被观察到,因为在操作条件下,界定清楚、狭窄、稳定和/或稳健的三向固液气边界被形成和维持。

[0066] 因而,例如,发明人已发现多孔导电材料可以是或形成为网状物、网格、点阵、织物、网、或打孔薄片。复合3D电极中的气体可渗透材料(例如提供一个或多个非导电的聚合物层)可以是多孔的、非多孔的、或包括多孔和非多孔材料的组合,包括多孔层上的非多孔层的夹层,只要材料(例如,聚合物层)是气体可渗透的(即,聚合物层由一个或多个气体可渗透材料形成或包括一个或多个气体可渗透材料,如上所述)且是液体电解质不可渗透的。粘合材料(它可以与催化材料、导电材料和/或其他材料一起提供)可被添加到、置于上方、铺设在上方以及进入或穿过多孔导电材料和/或气体可渗透材料。粘合材料也可存在于导电金属层(即,多孔导电材料)和聚合物层(即,气体可渗透材料)之间,即在边界区域中,以由此增强结构完整性、电和结构整合度、和/或电极的稳健性。在一优选形式中,粘合材料由以下事实来表征:其主要目的是用于粘合且因此它不提供可在常规3D颗粒固定床电极中找到的、在其中形成三向固液气边界的颗粒碳黑基体。

[0067] 此外,在本公开实施例的复合3D电极被配置成用于气体-到-液体和/或液体-到-气体工艺时,它们可充当在使用时显示出有益固液气边界的气体扩散电极(GDE),例如唯一地界定清楚、狭窄、稳定和/或稳健的三向固液气边界。这样的边界可造成意料之外的和经放大的电化学性能,尤其是相对于其他3D电极且鉴于它们的制造成本而言。

[0068] 例如,这样的3D电极可实际上在各种工业上大量的电化学工艺中是有利的,尤其是在被用作各种电能或电合成应用中的GDE时。电极可充当促进各工业电合成工艺的生产率、效率、以及其他重要属性的机械上坚固的单体电极。这一特征以及其他特征的各方面在2014年7月30日提交的申请人的同时提交的PCT专利申请“Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)”中描述,它通过援引纳入于此。

[0069] 优选地但非排他地,气体可渗透材料(例如,聚合物层)包括特定窄小范围的孔大小的各个孔,具有最小量或优选地几乎没有过大孔(它们实际上是损害聚合物作为阻挡膜的完整性的缺陷)。这样的材料可以在水净化工业中使用的广泛可用的且低成本的聚合物膜中发现。这一类型的膜被制造成包含非常特定和窄小范围的孔大小。它们也可被制造成显示出特定憎水性、湿润属性、以及气体或液体渗透属性。

[0070] 另外,气体可渗透材料(例如,聚合物层)可包括或附连到或关联于被选择成具有足够透气性以允许穿过GDE的商业上有用的气体转移速率的致密薄膜,即阻挡层、材料、或薄膜。阻挡层可以是完全非多孔的、纳米多孔的,或包括多孔材料和非多孔材料的矩阵。致密薄膜被选择成具有合适的透气性以允许高比例的所产生气体在正常操作条件下渗透该薄膜。阻挡层还可提供对抗液体电解质穿过电极或GDE的‘水淹’的附加保护。可任选地,阻挡层可被选择成限制一种或多种不合需要气体(例如水蒸气)渗透穿过气体可渗透材料、多孔导电材料或电极的量。合适的材料可被选择,例如具有高氧气或氢气转移但非常低的水蒸气转移。

[0071] 为促进这样的阻挡层、材料或薄膜的沉积,高度均匀的且具有极其平坦表面的中间层可被首先铺设。上述阻挡层、材料或薄膜随后可被沉积在中间层上。中间层优选地而非排他地是多孔的,其中孔较小且在5-50nm的范围内(但通常约10nm左右)。常见中间层化学物质可以是聚砷和聚醚砷。

[0072] 在各示例实施例中,由于GDE的界定清楚的湿润压力,在不同液体和气体压力下执行许多电合成和电能应用是可能的且确实是合乎需要的。与包括碳黑和PTFE的颗粒固定床的常规GDE不同,该GDE的独特属性使得这样做成为可能且同时维持在理想或至少改进得多的控制下反应。优选地而非排他地,根据各示例实施例的GDE可以在经增强的或最优的液体和气体压力差的条件下操作,以由此最大化电极性能。这一特征以及其他特征的各方面在2014年7月30日提交的申请人的同时提交的PCT专利申请“Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions”中描述,它通过援引纳入于此。

[0073] 各示例实施例GDE的界定清楚的湿润压力的另一结果是以与使用常规GDE时的情况相比更高的温度来操作GDE是可能的,而没有水淹的风险。许多电化学工艺是“自发热”的,因为它们将驱动反应所需的过量能量作为热量来释放。许多电化学工艺还显示出在更高温度下的显著改进的能量效率。

[0074] 优选地而非排他地,多孔导电材料是或包括:

[0075] i. 金属网状物,包括微米和纳米多孔网状物;

[0076] ii. 金属网格,包括微米和纳米多孔网格;

[0077] iii. 金属织物,包括微米和纳米多孔金属织物;

[0078] iv. 打孔金属薄片,包括微米和纳米多孔打孔薄片;

[0079] v. 涂敷有金属层的聚合物网状物、网格、织物、薄片等;

[0080] vi. 在性质上形式上不是金属但具有与金属的导电属性并无不同的导电属性的材料;例如,包括但不限于碳纤维、碳布,等等;和/或

[0081] vii. 一般而言,多孔或间隔开的金属元件。

[0082] 在另一示例中,通过将多孔导电材料紧邻地定位至气体可渗透材料(例如,聚合物层)的表面或定位在该表面处,生成了将多孔导电材料的有利品质(导电、机械强度、抗降级)与聚合物层的有利品质(均匀、多孔结构、孔大小、湿润和其他属性)组合在一起的复合金属-聚合物结构。以此方式,实现了界定清楚的易于制造且不贵的3D电极。

[0083] 优选地而非排他地,多孔导电材料通过物理上(例如,机械上)或化学上结合到气体可渗透材料来被附连到气体可渗透材料(例如,聚合物层)。优选地而非排他地,这通过一种或多种粘合材料的存在来达成,该粘合材料用于将多孔导电材料和气体可渗透材料粘合在一起。粘合材料可以存在于多孔导电材料与气体可渗透材料之间或它们的界面处的每一位置、基本上每一位置、或几乎每一位置。或者,粘合材料可以存在于多孔导电材料与气体可渗透材料之间的小选定点处。一种或多种粘合材料还可按图案来被施加以由此将多孔导电材料紧固地附连到气体可渗透材料。粘合材料可基本上或完全地包括形成气体可渗透材料的材料,例如形成聚合物层的聚合物材料。或者,粘合材料可以是混合物且包括可在粘合混合物上并发给予一个或多个其他所需属性的一种或多种不相关的材料,如还作为电导体或催化剂。

[0084] 优选地而非排他地,粘合材料提供多孔床,例如多孔固定床,其中反应物或产物可

在多孔导电材料和气体可渗透材料(例如,聚合物材料)之间迁移穿过该多孔床。应当注意,因为粘合剂通常(而非排他地)将主要包括粘合材料和催化剂与非常少的碳黑和PTFE,所以这样的固定床与常规GDE中使用的颗粒固定床的不同之处在于,它实际上没有提供在其中形成三向固液气边界的基体(例如,碳黑基体)。

[0085] 优选地而非排他地,粘合材料完全或至少部分地渗透多孔导电材料,且将气体可渗透材料(例如,聚合物材料)与多孔导电材料连接在一起,从而创建将多孔导电材料(例如,多孔金属材料)的优点和气体可渗透材料(例如,聚合物材料)的优点组合在一起的复合3D电极。

[0086] 优选地而非排他地,粘合材料覆盖多孔导电材料和气体可渗透材料(例如,聚合物材料)之间的界面或边界区域的全部或基本上全部。在一个示例中,粘合材料提供主要包括催化剂且不包括碳黑的多孔床。

[0087] 优选地而非排他地,粘合材料附连到和/或至少部分地渗透入气体可渗透材料(例如,聚合物材料)。同样,优选地而非排他地,粘合材料附连到和/或至少部分地渗透入多孔导电材料。

[0088] 优选地而非排他地,粘合材料至少部分地渗透入气体可渗透材料(例如,聚合物材料),同时粘合材料渗透入且涂满多孔导电材料。另选地,粘合材料可只部分渗透入且附连到多孔导电材料。

[0089] 优选地而非排他地,多孔导电材料和气体可渗透材料(例如,聚合物材料或聚合物层)被层压在单个结构中,该单个结构将多孔导电材料的有利属性与气体可渗透材料的有利属性组合在一起。

[0090] 优选地而非排他地,层压是通过在合适的压力和/或热量下将多孔导电材料(例如,多孔金属层)和气体可渗透材料(例如聚合物层)压缩在一起来达成的。优选地,所施加的压力和热量不应损坏或以有害的方式显著改变材料的多孔属性(例如,聚合物层或多孔金属层)或者它们相对于彼此的最优或近乎最优位置。

[0091] 优选地而非排他地,粘合材料充当创建层压并维持其完整性的粘合剂。在另一示例形式中,多孔导电层被提供在3D电极的面向液体电解质的一个表面处,且多孔非导电层被提供在3D电极的面向一种或多种气体的另一表面处。

[0092] 在另一示例方面,提供了一种用于制造3D电极(例如,3D气体扩散电极(GDE))的方法。在进一步的方面,提供了一种3D电极,包括:气体可渗透材料;以及紧邻气体可渗透材料的表面或定位在该表面处的多孔导电材料。

[0093] 在又一示例方面,气体可渗透材料(例如,憎水的多孔聚合物膜)被适配成创建3D电极,优选地尤其在电能和电合成应用中具有实际效用。优选地,气体可渗透材料(如多孔聚合物膜)相对不贵且易于获得。

[0094] 在又一示例方面,提供了一种制造3D电极的方法,包括以下步骤:选择气体可渗透材料,例如具有基本上均匀的孔大小;使用粘合材料附连导电金属材料以至少部分地覆盖气体可渗透材料;其中粘合材料渗透气体可渗透材料达小于气体可渗透材料的厚度的深度。基本上均匀的孔大小旨在意味着气流的小于约10%穿过约为平均孔大小的50倍或更大的孔。

[0095] 在一示例形式中,多孔导电材料是气体可渗透的。在另一示例形式中,多孔导电材

料是气体可渗透的且是至少部分地液体可渗透的。在又一示例形式中,憎水气体可渗透材料是非导电材料且是气体可渗透且液体不可渗透的。在又一示例形式中,多孔导电材料(导电层)是3D电极的外表面的一部分且与气体可渗透材料相比相对较不憎水。在又一示例形式中,块3D电极是气体可呼吸的且是液体不可渗透的。

[0096] 可任选地,但优选地,3D电极是柔性的。可任选地,多孔导电材料或层至少部分地或完全地由柔性物质和/或以柔性形式来制成。可任选地,气体可渗透材料至少部分地或完全地由柔性物质和/或以柔性形式来制成。可任选地,气体可渗透材料至少部分地或完全地由聚合物或聚合物的组合来制成,例如PTFE、“延展的PTFE”(ePTFE)、聚乙烯或聚丙烯。聚合物本身可以或可以不是气体可渗透的。例如,聚合物本身可以不是气体可渗透的,但由该聚合物形成的结构或膜是气体可渗透的。

[0097] 可任选地,示例实施例GDE纳入对相关气体流高度或基本上可渗透但对气体形式的反应溶剂的运送而言相对较不可渗透或不可渗透的一个或多个阻挡层或阻挡薄膜。

[0098] 在另一示例方面,提供了一种制造包括或包含3D电极或3D GDE的电化学设备或电池的方法,优选地用于使得各种电能和电合成应用成为实用或改进其实用性。

[0099] 在各示例方面,提供了使用电极和/或制造电极的方法中的一者或多者的电极、设备或电池,其中电极被用来产生气体-到-液体和/或液体-到-气体转换。在非限制性示例应用中,该电极可被用于:(i)将空气氧气转换成更纯的氧气或纯氧;(ii)制造过氧化氢;(iii)燃料电池中;(iv)在室温下操作的直接甲烷燃料电池中。在其他示例中,电极被用于其他类型的电化学设备或电池中。

[0100] 在优选而非限制性形式中,以上反应是使用作为电池或反应器(例如,螺旋缠绕或卷起的电池或反应器)的一部分的柔性电极来执行的。作为另一示例,螺旋缠绕或卷起的电池或反应器可以包括用于阳极和阴极的分开的气体通道以及在电池反应器的长度下行进的电解质通道。这一特征和其他特征的各方面在申请人在2014年7月30日提交的同时提交PCT专利申请“Modular Electrochemical Cells(模块化电化学电池)”中描述,它通过援引纳入于此。

附图说明

[0101] 现在将仅作为非限制性示例且参考附图来描述各说明性实施例。根据以下描述,各示例实施例将变得明显,以下描述仅作为至少一个优选但非限制性的实施例的示例给出且结合附图来描述。

[0102] 图1(现有技术)描绘常规气体扩散电极的示意形式。该附图的下部是常规气体扩散电极的一部分的放大视图。

[0103] 图2以示意形式描绘根据本发明各实施例的示例3D电极或气体扩散电极(未按比例)。该附图的下部是该气体扩散电极的一部分的放大视图。

[0104] 图3解说当前实施例的电极的示例结构的侧视图(未按比例)。

[0105] 图4(a)是根据图3中所示的排列之一制造的示例电极的扫描电子显微照片(SEM)。图4(b)是图4(a)中所示的示例电极的一部分的放大视图。

[0106] 图5是根据图3中所示的各排列中的另一者制造的示例电极的扫描电子显微照片(SEM)。

- [0107] 图6解说示出各示例层的示例电极的俯视图(未按比例)。
- [0108] 图7示意性地描绘用来根据示例4、5以及6制造示例电极的示例过程(未按比例)。
- [0109] 图8描绘示例GDE的示意截面图(未按比例)。
- [0110] 图9示意性地解说通过添加阻挡层来修改的示例GDE(未按比例)。
- [0111] 图10示意性地解说提供有阻挡层的另一示例GDE(未按比例)。
- [0112] 图11描绘其中两个外表面两者都导电的示例GDE的示意侧视图(未按比例)。
- [0113] 图12描绘了在以下示例负载中使用镍真空涂敷之后、具有 $0.2\mu\text{m}$ 孔大小的GE PTFE膜的不同放大倍率的扫描电子显微照片(SEM):(a)(左) $0.455\text{g}/\text{m}^2$;(b)(中) $1.82\text{g}/\text{m}^2$;(c)(右) $3.64\text{g}/\text{m}^2$ 。
- [0114] 图13描绘了:(a)在示例负载 $1.82\text{g}/\text{m}^2$ (左手侧图像)中使用镍真空涂敷之后、具有 $0.2\mu\text{m}$ 孔大小的GE PTFE膜的扫描电子显微照片(SEM);(b)使用能量色散X射线(EDX)创建的仅对镍原子成像的覆盖图像,它看起来是浅色区域,所有其他元素看起来是黑色(右手侧图像)。
- [0115] 图14描绘在各示例负载中使用镍真空涂敷之后、具有 $0.2\mu\text{m}$ 孔大小的GE PTFE膜的透气性。负载是根据它们将在非多孔基板上创建的等效厚度来标识的,这对应于如下实际重量:

	Ni 重量:	“Ni 涂敷厚度”(标称)
[0116]	$0.455\text{ g}/\text{m}^2$ ($0.0455\text{ mg}/\text{cm}^2$)	50 nm
	$0.91\text{ g}/\text{m}^2$ ($0.091\text{ mg}/\text{cm}^2$)	100 nm
	$1.82\text{ g}/\text{m}^2$ ($0.182\text{ mg}/\text{cm}^2$)	200 nm
[0117]	$3.64\text{ g}/\text{m}^2$ ($0.364\text{ mg}/\text{cm}^2$)	400 nm

- [0118] 图15解说示例电池的示意图(未按比例)。
- [0119] 图16是示例18中获得的电流对时间的图,其中示出了电压的规律性打开和关闭以及电压的增加。
- [0120] 图17描绘了根据本公开各实施例的3D电极制造的氢氧燃料电池的极化曲线。
- [0121] 图18描绘了用甲烷和氧气燃烧达20分钟之后直接甲烷燃料电池的极化曲线。
- [0122] 图19示意性地示出一个或多个柔性3D电极可如何卷起或螺旋缠绕的示例。
- [0123] 图20示意性地示出柔性3D电极例如在被堆叠或层压成阳极-阴极对之后可如何被形成示例螺旋缠绕的电池或设备的示例。
- [0124] 示例
- [0125] 仅作为示例给出的以下模式、特征或方面被描述以提供一个或多个优选实施例的主题的更确切理解。

[0126] 制造3D电极和气体扩散电极(GDE)的新方法

[0127] 图2以示意形式解说可在本发明各实施例中使用的示例3D电极或GDE 115的一般结构。本发明各实施例的3D电极或GDE 115与常规3D颗粒固定床电极或GDE 110在以下方面是不同的:它将憎水孔结构的各特征与导电性(优选地催化导电性)分开成为两个不同的区域,与常规3D颗粒固定床电极或GDE中可能的相比,它们的属性中的每一者改进且可被更完

全地控制。在一些实施例中,两个以上不同的区域可以是可能的。因而,3D电极或GDE 115的示例实施例可包括优选地还提供有催化剂的液体-和-气体-多孔导体130(即,多孔导电材料),液体-和-气体-多孔导体130耦合到、附连到、毗邻、或相邻也优选地是液体电解质不可渗透(例如,强憎水)的非导电的气体可渗透材料120放置。气体可渗透材料120和导体130(即,多孔导电材料)基本上是不同的、分界的或分开的,从而分别提供第一区域135(导电区域)和不同的第二区域125(气体可渗透区域)。气体可渗透材料120和导体130优选地彼此相邻放置、毗邻、触及或邻接,使得可在边界区域或界面140处存在各区域外围的接触或重叠。与常规3D电极或GDE中可达成的相比,非导电的憎水的气体可渗透材料120可以显示更清楚地限定、更均匀、以及可能更小的平均大小的孔。液体-和-气体-多孔导体130可类似地比常规3D电极或GDE更具导电性。液体-和-气体-多孔导体的低憎水性(即,多孔导电材料)130通常也将看到它在正常操作条件下完全或基本上完全充满液体电解质,从而最大地促进催化作用。作为对比,非导电的气体可渗透材料120的液体不可渗透性或高憎水性通常将看到它在大气压力下完全没有或基本上没有液体电解质,从而最大地促进出入GDE 115的气体运送。

[0128] 气体可渗透3D电极115因而提供非导电的气体可渗透材料120和附连到气体可渗透材料120的多孔导电材料130。在操作中,气体可渗透材料120面向电池的气体侧且多孔导电材料130面向电池的液体电解质侧。在使用中,三相固液气边界能够形成在面向多孔导电材料130的气体可渗透材料120的表面122处或附近。

[0129] 多孔导电材料130耦合到、触及、相邻放置、附连到、或毗邻非导电的气体可渗透材料120(它可以是憎水的),以形成或提供多孔导电材料130和非导电的气体可渗透材料120的或它们之间的界面140(或边界区域)。优选地,这提供了不同的、分界的或分开的两个区域(包括多孔导电材料130的第一区域135和包括非导电的气体可渗透材料120的第二区域125)。优选地,第一区域135和第二区域125被彼此相邻放置、毗邻、接触或邻接,使得存在第一区域135和第二区域125的界面140(或边界区域)。因而,在优选实施例的操作中,三相固液气边界形成在面向多孔导电材料130的气体可渗透材料120的表面122处或附近(它也可以在第一区域135(即,多孔导电材料130,它可包括催化剂)与第二区域125(即,非导电的气体可渗透材料120)之间的界面140处或附近(即,在边界区域处或附近))。在一个示例中,在电极的使用期间在电池或反应器中形成的固液气边界具有相关于电极115的宽度或厚度的基本上二维的宏观宽度。在另一示例中,固液气边界被形成在气体可渗透材料120和多孔导电材料130的界面140处。

[0130] 在这样的3D电极或GDE 115在导电侧接触液体电解质且在非导电侧接触气体材料时,以上物理特征造成三相固液气边界在表面122(或这两个区域之间的界面140)处或附近的形成。该三相固液气边界与常规3D电极或GDE中形成的相当不同。该边界在以下方面不同:与在常规3D电极或GDE中可达成的相比,它被清楚得多地限定、更窄、更稳定、和/或更稳健。例如,在表面122处或附近或者另选地在界面140处或附近形成的三相固液气边界具有相关于电极115的宽度的二维或基本上二维的宏观宽度。

[0131] 这些特征是重要的,因为发明人发现示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)可以在以仔细地校准的方式被制造时,在气体可渗透材料120和导体130之间的界面140处将促进增强的或最大气体运送的经增强的或最优的憎水孔结构与具有经增强的或最优地导电的、

经改进的或最大地催化的结构相组合。实际上,在示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)中的三相固液气边界处,该电极的关键属性中的每一者可以是理想的,或至少与以其他方式可能的相比更接近理想的。

[0132] 这一优化的效果可以是显著的且意料之外地重大。尽管更窄且被限于宏观上看起来是2D的几何形状,示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)中的三相固液气边界的电化能力可显著改进且实际上远超常规3D电极或GDE(如GDE 110)。

[0133] 这是因为制造现有技术中当前采用的常规3D电极或GDE依赖于在单个材料内同时创建所有重要物理属性。这一办法实际上忽略了3D电极或GDE的关键属性(即,孔结构、憎水性、气体运送、液体运送、导电性、以及催化活性)通常是相互依赖的且因此不宜于在单个材料内容易地并发优化。示例实施例3D电极或GDE 115将这一限制纳入考虑并分开地优化各关键属性,从而在气体可渗透层120和导电层130之间的界面140处达到更优化的总体属性。

[0134] 发明人还发现,三相固液气边界实际上可以在宏观水平上包括具有意料之外地大的总体表面积的扭曲3D结构。如果导电区域135与气体可渗透区域125有某种程度的重叠,则情况尤其如此。

[0135] 这些非常根本的增强可以给予示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)各种意料之外且新颖的电化学和物理能力。这些能力包括:

[0136] 1.比常规3D电极或GDE中可达成的高得多的湿润压力和气泡点。“湿润压力”被定义为3D电极或GDE的液体电解质侧上相对于该电极的气体侧的最低过压,在此液体电解质渗透并使该电极水淹。“气泡点”被定义为3D电极或GDE的气体侧相对于该3D电极或GDE的液体电解质侧的最低过压,在此气体吹过该电极并在液体电解质侧上的电极表面处形成气泡。示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)通常具有超过0.2巴的湿润压力和气泡点,而常规3D电极或GDE(如GDE 110)通常具有0.2巴或更少的湿润压力和气泡点;

[0137] 2.与常规3D电极或GDE可实现的相比,更低的电阻抗、更高的电催化活性和反应性、以及催化材料的更高效的利用率,尤其是但非排他地在相对低的电流密度下操作时;以及

[0138] 3.促进迄今不可达到的气体-到-液体或液体-到-气体电化学反应的表观容量,或至少改进迄今尚未证明实际上可行的电化学反应,尤其是但非排他地在相对低的电流密度下操作时。这样的转换的示例包括从苛性碱和大气氧气电化学生产过氧化氢、从大气氧气生产纯氧、燃料电池的具有高能量效率的操作、以及通过直接甲烷燃料电池内甲烷的反应来直接生成电流。

[0139] 另外,示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)是柔性的且可以是双面的,从而允许它们部署在密集结构化的柔性的螺旋缠绕的以及其他电化学电池中,例如在申请人在2014年7月30日提交的同时提交的PCT专利申请“Modular Electrochemical Cells(模块化电化学电池)”中描述的那一类型的电化学电池,它通过援引纳入于此。

[0140] 示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)也可以按极低成本的方式来被制造,从而允许以下各项的实际使用:(i)相对低的电流密度,这最小化电损失并从而最大化电效率,以及(ii)包括地球丰富元素的只在较低电流密度下高效地操作的低成本催化剂。通过这些手段,制造实际上且经济上可行的大规模电化学电池以用于工业规模电合成和电能应用中变得是可能的。这样的电池可达到在大规模生产和能量环境中迄今不可获得的能量效率。例

如,氯可以使用氯-碱工艺以91%的能量效率来规模化制造,而最佳可获得的工业氯-碱工厂达到66%能量效率。这一方面的其他特征在2014年7月30日提交的申请人的同时提交的PCT专利申请“Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)”中描述,它通过援引纳入于此。

[0141] 可在示例实施例3D电极或GDE(如GDE 115)中达到的相对于常规GDE(如GDE 110)的较高湿润压力允许在大规模工业液体-到-气体电合成/电能电池中直接生产加压气体,而没有电极变得水淹和电解质泄漏出电解质室的风险(‘无水淹’操作)。可达到的较高气泡点意味着反应气体可经由气体扩散电极在压力下引入大规模工业气体-到-液体电合成/电能电池中,而不会在液体电解质中形成消耗能量的气泡(‘无气泡’操作)。这一方面的其他特征在2014年7月30日提交的申请人的同时提交的PCT专利申请“Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions”中描述,它通过援引纳入于此。

[0142] 本发明各实施例教导了利用液体-和气体-多孔导电层与气体可渗透的憎水层之间的界面来达成实际的且经济的优点(如上述优点)的办法。这些优点在区域125和135被仔细设计/选择、以经校准的方式制造、且彼此紧邻地定位时达成。即,三相固液气边界应当被增强或优化,通常通过仔细地校准的制造,以改进常规GDE。本发明的范围因此包括包含液体-和-气体-多孔导电层和气体可渗透憎水层之间的上述类型的界面并且以实际且经济的方式改进常规3D电极或GDE的3D电极或GDE。

[0143] 3D电极和GDE的制造

[0144] 如上所述,开发3D电极或GDE的新办法涉及分开地增强或优化在不同的位置中的3D颗粒固定床电极和气体扩散电极的一个或多个关键特征并随后组合沿界面经增强或优化的组件。因而,例如,对液体电解质的憎水性和多孔性的属性可以在非导电层中优化。这一层随后可沿或绕界面来与分开的多孔导电层(其中电导和催化属性已被优化)组合。

[0145] 憎水材料可以是市场上可购得的具有高憎水性和基本上均匀的孔大小的延展的PTFE膜。这样的膜是根据与常规3D颗粒固定床电极或GDE中可能的相比更精确的规范来制造的。

[0146] 导电材料可以是金属材料,如金属网或网格(装饰或涂敷有催化剂-粘合剂混合物),与常规3D颗粒固定床电极或GDE中使用的碳黑相比它固有地更具导电性。多孔导电金属可以基于憎水性来被选择以匹配液体电解质。

[0147] 少量PTFE和碳黑可被用在3D电极的制造中;例如,在粘合材料中用以将导电层中的催化剂粘合到金属材料。然而,与常规3D颗粒固定床电极和GDE的关键差异是PTFE和碳黑不形成其中可形成三向固液气边界的超结构。相反,固液气边界被形成在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近,或者在另一示例中,这可被称为在憎水多孔区域和导电区域之间的界面处或附近。

[0148] 发明人研究了3D电极中的这样的界面并且发现它们可产生惊人的且意料之外的高效电化学系统。它们的功效看起来得自它们的唯一性结构,这通过仔细且经校准的构造来带来。对于经改进的性能,这可能需要结合3D电极在低电流密度下(在适中的电压下)的操作,低电流密度诸如从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $500\text{mA}/\text{cm}^2$,或优选地从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $200\text{mA}/\text{cm}^2$,或优选地从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0149] 通用示例实施例——3D电极

[0150] 开发3D电极的新办法涉及适配现有的可普遍获得的多孔材料,使得它们可充当实际上有用的3D电极。

[0151] 在一优选示例中,提供了一种3D电极,它包括气体可渗透材料(它是液体不可渗透的)、至少部分地覆盖气体可渗透材料(它是液体可渗透和气体可渗透的)的多孔导电材料(如覆盖气体可渗透材料的一侧或一侧的一部分)、以及将气体可渗透材料和多孔导电材料彼此粘合或附连的粘合材料。粘合材料(它可以是材料的混合物)渗透气体可渗透材料达比气体可渗透材料的厚度小的深度。在一个示例中,粘合材料可以存在于多孔导电材料和气体可渗透材料之间。在另一示例中,粘合材料存在于多孔导电材料和气体可渗透材料的界面或边界区域处。在另一示例中,粘合材料将多孔导电材料与气体可渗透材料贴在一起。

[0152] 因而,多孔导电材料(例如,导电金属层)被提供在3D电极的一个表面处或附近,且气体可渗透材料(例如,非导电层)被提供在3D电极的另一相对的表面处或附近。所得复合3D电极的导电性因而沿3D电极的厚度而变化。多孔导电材料(例如,导电金属层)是气体可渗透的且至少部分地(优选地完全)是液体可渗透的,而气体可渗透材料(例如,非导电层)是气体可渗透的且是液体不可渗透的。在一个示例中,多孔导电材料(例如,导电金属层)可以是3D电极的外表面的一部分且与气体可渗透材料相比相对较不憎水,而块3D电极是气体可呼吸的且是液体不可渗透的。

[0153] 在3D电极处于使用中时,三相固液气边界被形成在3D电极内,优选地在面向多孔导电材料的气体可渗透材料表面处或附近。与电极或气体可渗透材料的厚度相比,固液气边界就宏观宽度而言很窄。优选地,固液气边界的最大宽度相关于3D电极的宽度(或厚度)而言或相关于气体可渗透材料的宽度(或厚度)而言是二维的或基本上二维的。在另一示例中,固液气边界的最大宽度在气体可渗透材料和多孔导电材料之间的边界区域或界面中小于或等于所施加的粘合材料的厚度。

[0154] 与电极的宽度相比,固液气边界很窄。这可依赖于所使用的电极材料的宽度以及应用。在一个示例中,固液气边界可具有小于400 μm 的最大(或宏观)宽度。在其他示例中,固液气边界可具有小于约300 μm ;或小于约200 μm ;或小于约100 μm ;或小于约50 μm ;或小于约10 μm ;或小于约1 μm ;或小于约0.1 μm ;或小于约10nm的最大(或宏观)宽度。作为对比,常规气体扩散电极通常在燃料电池气体扩散电极的情况下使其固液气边界分布在从0.4mm到0.8mm的厚度上,或甚至更大,如在工业电化学气体扩散电极中是若干毫米。

[0155] 在其他示例中,固液气边界的最大宽度可以相关于电极的宽度来定义,或相关于各组成材料或层之一的宽度来定义。在一个示例中,固液气边界可具有小于电极的宽度的约30%的最大宽度。在其他示例中,固液气边界可具有小于电极宽度的约20%;或小于电极宽度的约15%;或小于电极宽度的约10%;或小于电极宽度的约5%;或小于电极宽度的约1%;或小于电极宽度的约0.1%;或小于电极宽度的约0.01%的最大宽度。

[0156] 优选地,但不是必需的,多孔导电材料是纯净的或高度纯净的金属。例如,多孔导电材料可以但不限于纯或纯化的镍或不锈钢。或者,多孔导电材料可以是诸如Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au或Ag等金属或它们的混合物或合金。或者,多孔导电材料可以是涂敷有另一金属的金属。例如,多孔导电材料可以是涂敷有镍的不锈钢。或者,多孔导电材料可以是涂敷有Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au或Ag的不锈钢。在又一些示例中,多孔导电材料可

以是涂敷有导电层或金属层的聚合物,如涂敷有金属层的聚合物织物。在又一些示例中,多孔导电材料可以形式上相称地是非金属的但显示出类似于金属的导电属性;例如碳织物或碳布材料。

[0157] 在一些示例中,3D电极的导电区域或部分(它可包括多孔导电材料和粘合材料(如果使用的话))包括小于或等于约10%碳原子、或者小于或等于约20%碳原子、或者小于或等于约30%碳原子。碳原子可被提供作为多孔导电材料的一部分或附连到多孔导电材料,和/或被包括作为粘合材料的组分,在这种情况下,导电区域或部分由多孔导电材料和粘合材料来提供。这可提供显著的益处,因为碳比金属便宜且也更轻。在另一示例中,3D电极的导电区域或部分可包括活性碳。在这些示例中,导电区域或部分不仅仅是连续金属或连续金属涂层,如将从金属喷涂获得的。使用活性碳的益处在于与金属相比,一些催化剂(如纳米级催化剂)可更好地关联于或粘合到活性碳。

[0158] 在一个示例中,多孔导电材料是不锈钢网格,例如每英寸100行(LPI)的不锈钢网格(厚度约60–80微米),它在例如50℃温度以及500kPa压力下通过层压与包括碳黑(约10%重量)、纳米级镍颗粒(约80%重量)以及离聚物(如基于磺化四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物(sulfonated tetrafluoroethylene based fluoropolymer-copolymer)(例如,Nafion™材料))(约10%重量)的约20微米厚的粘合混合物层一起被施加到延展的PTFE(ePTFE)的聚合物膜,该聚合物膜已通过丝网印刷被预涂。

[0159] 在其他示例中,粘合材料层的厚度可以是约1微米到约100微米,或约10、约30、约40、约50、约60、约70、约80、约90或约100微米。粘合材料可包括:

[0160] 碳黑(从约1%到约30%重量,或从约1%到约20%重量,或从约1%到约10%重量,或从约1%到约5%重量,或者约5%、或约10%、或约15%、或约20%、或约25%、或约30%重量),

[0161] 镍颗粒或纳米颗粒(从约1%到约90%重量,或从约1%到约80%重量,或从约1%到约70%重量,或从约1%到约60%重量,或从约1%到约50%重量,或者约10%、或约20%、或约30%、或约40%、或约50%、或约60%、或约70%、或约80%、或约90%重量),和/或

[0162] 离聚物,如基于磺化四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物(例如,Nafion™材料)(从约1%到约30%重量,或从约1%到约25%重量,或从约1%到约20%重量,或从约1%到约10%重量,或从约1%到约5%重量,或者约5%、或约10%、或约15%、或约20%、或约25%、或约30%重量)。

[0163] 在另一示例中,气体可渗透材料是多孔聚合物膜或结构。在另一示例中,气体可渗透材料可以由从(但不限于)PTFE、聚丙烯、聚乙烯或聚砜的群中选择的一种或多种物质制成或形成。气体可渗透材料可以是任何介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构,这些介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构有足够多孔或可渗透以允许移动、转移、渗透或运送一种或多种气体穿过或跨过该材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构(即,气体可渗透材料)的至少一部分。即,制成气体可渗透材料的物质本身可以或可以不是气体可渗透的,但由该物质形成或制成或者至少部分地由该物质形成或制成的材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构是气体可渗透的。气体可渗透材料也可被称为“可呼吸”材料。仅作为示例,气体可渗透材料可以是多孔膜,且制成或形成气体可渗透材料的物质可以是聚合物,如PTFE。在一个示例中,3D电极是气体扩散电极。

[0164] 优选地,气体可渗透材料具有基本上均匀的孔大小。粘合材料在多孔导电材料(例如,导电金属层)和气体可渗透材料(例如,非导电的聚合物层)之间提供边界区域中的粘合层,且在边界区域的两侧上,孔在大小和分布上基本上是均匀的。例如,平均孔大小可以在约10nm到约500nm之间,或优选地在约50nm到约500nm之间,或优选地在约100nm到约500nm之间,或在更具体示例中大小约为0.1、0.2、0.3、0.4或0.5微米。在最优选的示例中,气体可渗透材料具有约50nm到约500nm的平均孔大小且由PTFE形成。

[0165] 例如,普遍可获得的且相对不贵的非导电的多孔材料由延展的PTFE(也称为ePTFE)制成或形成(其中PTFE=聚四氟乙烯,或TeflonTM)。ePTFE包括微观上很小的憎水PTFE的高度多孔(通常60-80%多孔性)织构网络。ePTFE的重要属性在于它是高度多孔的但也是高度憎水的。其他可广泛获得的日用型多孔聚合物膜由(但不限于)聚丙烯、聚乙烯、聚砜以及其他类似同族聚合物来制成或形成。

[0166] 应当注意,尽管品牌名Goretex[®]聚合物材料可被使用,但在下文描述的应用中,发明人发现使用Goretex[®]聚合物材料不是优选或最优的。实际上,发明人发现由General Electric公司制造的具有一些不同属性的ePTFE膜在大多数电化学设备中提供最佳且最优化的效用。

[0167] 在一个示例中,粘合材料渗透气体可渗透材料(例如,聚合物层)的深度在约1nm到约10 μ m、或约50nm到约1 μ m、或约50nm到约500nm的范围中。在一特定示例中,多孔导电材料是100LPI(LPI=每英寸行数)的镍网格,气体可渗透材料是0.2微米PTFE膜且粘合材料是碳黑(约10%重量)、镍纳米颗粒(约80%重量)以及基于磺化四氟乙烯的含氟聚合物-共聚物(例如,NafionTM材料))(约10%重量)的组合,且粘合材料渗透气体可渗透材料达大于0但小于气体可渗透材料的厚度的深度,例如小于约850nm。

[0168] 在另一形式中,提供了一种制造3D电极的方法。各步骤包括:选择气体可渗透材料,例如具有基本上均匀的孔大小;并随后使用粘合材料作为粘合剂,在用于层压的合适的(‘经校准的’)热和压力下施加多孔导电材料以部分地涂敷气体可渗透材料。粘合材料优选地渗透气体可渗透材料达小于气体可渗透材料的厚度的深度。

[0169] (‘经校准的’)层压步骤可包括:特定的施加热或热范围;特定的施加压力或压力范围;特定的施加时间或时段;和/或特定的施加环境或环境范围。

[0170] 使用可控制层压技术将一种或多种多孔导电材料(例如作为一个或多个多孔导电层或网格)附连到气体可渗透材料(例如,多孔聚合物膜)被采用来生产3D电极。在以此方式形成时,具有意料之外且经改进的电化学性能的3D电极可被实现,尤其是相对于其他3D电极和制造成本而言。此外,不相关的材料(例如,包括催化剂或其他材料)可被方便地添加到或形成在一个或多个多孔导电材料、层、或网格和气体可渗透材料之上或之间,以产生在电能或电合成应用中实际且有用的3D电极。这样的3D电极的可用性使得一定范围的电能和电合成应用的实用性是可行的或改进了其实用性。使用常规颗粒固定床或气体扩散电极技术,这样的应用通常不可行或相对较不实际。

[0171] 多孔导电材料,例如作为网格、膜、或层提供,可被施加到具有特定(且优选地很窄)范围的孔大小的一种或多种气体可渗透材料,例如作为网格、膜、或层提供,如水净化工业中使用的可广泛获得且相对低成本的聚合物膜。这样的膜被制造成包含非常特定和窄小范围的孔大小。通过将这样的膜或其他气体可渗透材料适配或修改成为3D电极,可方便地

给予3D电极高度合乎需要的且以其他方式不可获得的孔属性。例如,3D电极可以用在常规3D电极中不能容易地、可靠地、或不贵地达成的微小(例如,大小小于500nm)和合理地且基本上均匀的孔来方便且可靠地制造。另外,所需的孔大小可通过选择不同气体可渗透材料(例如,作为膜或网格来提供)来容易地改变,以供适配或修改成3D电极。具有各种各样的孔大小的气体可渗透材料是可容易获得的。

[0172] 多孔导电材料(例如,导电金属材料、网格或层)可被施加,使得所产生的3D电极因变于所存在的电化学表面积而显示不同寻常的高电化学活性。

[0173] 通用示例实施例——气体扩散电极(GDE)

[0174] 当旨在用于气体扩散电极(GDE)类型的应用中时,多孔导电材料(例如,金属材料或层)优选地但非排他地施加,使得所产生的3D电极创建唯一清楚地限定的、狭窄且稳定的三向固液气边界。在一特定示例中,多孔导电材料可具有约1nm到约1000 μm 范围中、或约1 μm 到约100 μm 范围中、或约5 μm 到约40 μm 范围中的厚度。通过控制气体可渗透材料(例如,聚合物层)的孔大小,还可控制3D电极(例如,3D GDE)的重要物理属性,如湿润压力、气泡点、以及气体可渗透性。

[0175] 在一示例实施例中,在GDE是使用先前形成的聚合物膜作为气体可渗透材料来制造的情况下,GDE可具有与所使用的聚合物膜(即,气体可渗透材料)基本上相同的湿润压力。在其中具有0.2 μm 平均孔大小的膜被用作GDE中的气体可渗透材料的示例情况下,膜与GDE两者的湿润压力都是3.4巴(这样的示例聚合物膜可从General Electric公司购得)。因而,液态水将只有在液体侧施加3.4巴压力时才渗透并水淹GDE。在PTFE之上添加气体仍然可渗透但液态水不可渗透的致密薄膜可以将湿润压力增加到10巴或更大。作为对比,就申请人所知,所有其他已知GDE具有当前不超过0.2巴的湿润压力。这一特征的各方面在2014年7月30日提交的申请人的同时提交的PCT专利申请“Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)”中描述,它通过援引纳入于此。因而,在一种形式中,本示例电极具有高于0.2巴的湿润压力,且优选地约3.4巴或更大。

[0176] 在优选示例中,多孔导电材料通过物理上(例如,机械上)或化学上结合到气体可渗透材料来被附连到气体可渗透材料(例如,聚合物层)。这可通过一种或多种粘合材料的存在来达成,该粘合材料用于将多孔导电材料和气体可渗透材料粘合在一起。粘合材料可以存在于多孔导电材料与气体可渗透材料之间的每一位置、基本上每一位置、或几乎每一位置。或者,粘合材料可以存在于多孔导电材料与气体可渗透材料之间的选定点或区域处。一种或多种粘合材料还可按图案来被施加以由此将多孔导电材料紧固地附连到气体可渗透材料。粘合材料可基本上或部分地包括形成气体可渗透材料的材料,例如形成聚合物层的聚合物材料。或者,粘合材料可以是混合物且包括可在粘合混合物上并发性给予一个或多个其他所需属性的一种或多种不相关的材料,如还作为电导体或催化剂。

[0177] 在一个示例中,粘合材料附连到气体可渗透材料(例如,聚合物材料或层)的多孔结构的表面。在另一示例中,粘合材料渗透气体可渗透材料(例如,聚合物材料或层)的多孔结构达小于气体可渗透材料(例如,聚合物材料或层)的厚度的深度。

[0178] 示例气体可渗透或可呼吸3D电极可通过在气体可渗透材料上粘合材料(例如,粘合层)内沉积催化剂、此后通过在其上附连或层压多孔导电材料来形成。在一个示例中,可以气体可渗透非导电材料来开始,并随后使用包含一种或多种催化剂的粘合材料在其上形

成粘合层。对于这一组合,多孔导电材料可以使用合适的热和/或压力来被层压。

[0179] 在一优选示例中,3D电极是柔性的。多孔导电材料或层可以至少部分地或完全地由柔性物质和/或以柔性形式来制成。气体可渗透材料可以类似地至少部分地或完全地由柔性物质和/或以柔性形式来制成。可任选地,气体可渗透材料至少部分地或完全地由聚合物或聚合物的组合来制成,例如PTFE、“延展的PTFE”(ePTFE)、聚乙烯或聚丙烯。聚合物本身可以或可以不是气体可渗透的。例如,聚合物本身可以不是气体可渗透的,但由该聚合物形成的结构或膜是气体可渗透的。

[0180] 多种其他工业电化学工艺可从气体去极化GDE的使用中获益,如果它们实际上可行的话。这些包括以下各项的电化学制造:(a)过氧化氢,(b)来自CO₂的燃料,(c)臭氧,(d)苛性碱(不含氯),(e)高锰酸钾,(f)氯酸盐,(g)高氯酸盐,(h)氟,(i)溴,(j)过硫酸盐,以及其他。电冶金应用(如,金属电解冶金)也可从与阳极去极化相关联的能量节省中获益;金属电沉积发生在这样的电池的阴极侧,同时在阳极释出氧气。如果氧气释出被合适的气体扩散阳极上的过氧化氢所替代,则这将产生显著的能量节省。然而,常规GDE的机械特性使得它们不适于限定窄隙室,从而限制它们在电冶金工艺中广泛使用的未分开的电解电池中的应用。此外,常规GDE在工业级电解器中普遍使用的电解溶液的水压头下将泄漏。纸浆和造纸工业中的若干工业电化学工艺也可从可被气体去极化且经受更高压力差的另选GDE的使用中获益,包括:(a)“黑液”电解,(b)“妥而油(Tall Oil)回收”以及(c)除氯电解。在甚至非常轻微的液体压力的累积之后GDE的水淹也仍然是燃料电池(如氢氧燃料电池)中的特定且公认的问题。

[0181] 因而,电化学电池可被用在以下各项的电化学制造中:(a)过氧化氢,(b)来自CO₂的燃料,(c)臭氧,(d)苛性碱(不含氯),(e)高锰酸钾,(f)氯酸盐,(g)高氯酸盐,(h)氟,(i)溴,(j)过硫酸盐,(k)氯气,(l)苛性碱(一般而言),(m)来自甲烷的CO₂,以及其他。

[0182] 在各替换示例中,电化学电池涉及对特定工业而言唯一性的电化学工艺。示例包括:

[0183] (i)电冶金应用,如金属电解冶金;

[0184] (ii)纸浆和造纸工业应用,如:(a)“黑液”电解,(b)“妥而油(Tall Oil)回收”以及(c)除氯电解;以及

[0185] (iii)燃料电池和相关设备应用,如氢氧燃料电池,包括但不限于碱性燃料电池。

[0186] 在另一示例方面,有益效果可由于以下事实而获得:根据各示例实施例的GDE使得在电池或设备中执行全新化学工艺成为可能或实际的。例如,使用根据各示例实施例的GDE,迄今未考虑的用于从二氧化碳形成燃料、补救SO_x和NO_x污染的工艺是可能的且实际的。

[0187] 在另一示例实施例中,一个或多个GDE被用来不仅将去极化气体注入或引入去极化电极,还以足够的量来迫使气体进入电解质以使得形成将在反应器内发生的气泡,从而使得在电解质内混合,并从而提高质量转移并降低浓度极化效果。或者,一个或多个GDE被用来注入惰性气体或惰性气体与去极化气体的某一组合。在这一实施例中,GDE充当精细的气体扩散器,且可执行两个功能:向电池添加气体以及还提供混合。因而,去极化气体和/或惰性气体可经由至少一个电极被迫使进入液体电解质,以造成液体电解质中的气泡形成和/或混合。

[0188] 在各其他示例中：提供附连到、相邻放置、位于其上或成层于其上、或至少部分地在气体可渗透材料内的多孔导电材料或层；多孔导电材料或层与气体可渗透材料相关联；多孔导电材料或层位于气体可渗透材料之上和/或之内；和/或气体可渗透材料位于多孔导电材料或层之上和/或之内。在其他示例中，气体可渗透材料是气体可渗透膜或结构、气体可渗透聚合物膜或结构、气体可渗透多孔聚合物膜或结构、或气体可渗透多孔膜或结构。

[0189] 通用示例实施例——具有用于将水蒸气排除在液体电解质之外的阻挡层的3D电极和气体扩散电极(GDE)

[0190] 示例实施例3D电极或GDE可纳入对相关气体流高度或基本上可渗透但对气体形式的反应溶剂的运送而言相对较不可渗透或不可渗透的一个或多个阻挡层或阻挡薄膜。存在若干这样的阻挡层或薄膜的示例。氧气气体高度可渗透但水蒸气难以渗透或不可渗透的这样的阻挡层或薄膜的示例包括聚烯烃(polyolefin)、聚(甲基戊烯)(poly(methylpentene))、有机硅聚合物(organo silicon polymer)薄膜、碳氟化合物(fluorocarbon)或全氟化碳聚合物(perfluorocarbon polymer)(尤其是超支化氟碳聚合物)(hyperbranched perfluorocarbon polymer),或它们的混合物。在3D电极(例如,3D GDE)中纳入这样的阻挡层防止3D电极外部的的气体流被所使用的溶剂的气体形式(例如,水蒸气)污染,且还保护3D电极外部的的气体通道免于被冷凝水阻塞、妨碍、或水淹。3D电极关于避免水淹的唯一性属性因而可被传送到在其中使用它的电池内的气体通道和管道的整个网络。

[0191] 另外,因为实际上难以完全防止3D电极中较大孔的形成或防止来自扩展使用过程中形成的缺陷,阻挡层或阻挡薄膜可充当遮挡多孔结构中的大孔和/或缺陷(它们可损害3D电极执行所需功能的能力,举例而言诸如防止水淹)的装置。

[0192] 阻挡层或阻挡薄膜可位于3D电极的气体侧。或者,阻挡层或阻挡薄膜可位于3D电极的液体侧上、多孔导电材料(例如,导电金属材料)和气体可渗透材料(例如,非导电聚合物层)之间。

[0193] 优选地,阻挡层或阻挡薄膜是从3D电极的气体侧生成(作为反应产物)或添加(作为反应物)的气体高度或基本上可渗透的,但对在3D电极的液体侧所使用的溶剂(即,电解质)的固体、液体、或气体组分而言是难以渗透或不可渗透的。例如,在形成液态水和氧气气体之间的界面的3D电极中,阻挡层或阻挡薄膜是氧气气体高度或基本上可渗透的,但对气体水蒸气是难以渗透或不可渗透的。在其中3D电极形成甲烷/天然气与液体溶剂之间的界面的第二示例中,阻挡层或阻挡薄膜是甲烷/天然气高度或基本上可渗透的,但对液体溶剂的其他形式是不可渗透或难以渗透的。

[0194] 在一特定示例中,3D电极是复合电极,且包括作为非编织层(例如,高密度聚乙烯纤维,诸如举例而言Tyvek™聚合物材料)提供的、附连到在一侧包含聚合物致密薄膜(例如,聚甲基戊烯阻挡层)且在另一侧包含金属网格的阻挡层的气体可渗透材料,其中金属网格被粘合材料粘合到聚合物层。

[0195] 用于制造示例3D电极或GDE的一些通用方法

[0196] 在一个示例中,可以作为非导电材料提供的气体可渗透材料来开始,并随后通过在气体可渗透材料上沉积导电金属材料来施加多孔导电材料。在又一示例中,一种或多种催化剂随后可作为粘合层的一部分被沉积,随后使用合适的热和/或压力将电极组装件层

压成单个结构。在又一示例中,可以涂敷粘合材料以在气体可渗透材料(例如,聚合物层)上提供包含一种或多种催化剂的粘合层,并随后将气体可渗透材料与预涂有相同粘合材料的金属材料或层层压在一起。存在制造示例实施例的若干其他方法。

[0197] 示例3D电极和GDE的一些通用优点

[0198] 如上所述,本发明各实施例的3D电极中清楚地限定且狭窄的气固液界面的存在可以消除在其他类固液气电极(如常规气体扩散电极或喷淋床电极)中造成的问题中的许多问题。可被消除或减少的问题的示例包括但不限于固液气边界的不稳定、不同构、波动和/或故障。这一类型的问题可造成不均匀、低出产率、不完整或不正确的反应,以及其他。

[0199] 另外,3D电极可以提供上述类型的意料之外的经放大的电化学属性,包括所沉积的催化剂(包括在粘合层中)的每单位体积的非常高的电极活性。

[0200] 发明人已发现这一类型的意料之外的和不成比例的优点可以在电极界面按仔细的经校准的方式来制造时实现。对于经改进的性能,电极可能也需要在相对低的电流密度下操作,这些电流密度诸如从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $500\text{mA}/\text{cm}^2$,或优选地从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $200\text{mA}/\text{cm}^2$,或优选地从 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 到 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ (包括边界值)。

[0201] 因而,例如,与使用其他类型的电极的通常情况相比,利用该3D电极的氢氧燃料电池通常需要较小量的催化剂。所产生的3D电极也并非必然需要纯氧气或高度压缩的大气氧气作为给料(PEM燃料电池即是这种情况)。所产生的3D电极也并非必然需要给料气的加湿(PEM燃料电池中是这种情况)。这些优点是因为本发明实施例的3D电极中的导电层是清楚地限定的、狭窄的且具有3D电极的每单位体积的高电化学面积而获得的。

[0202] 可实现的其他有利特征尤其包括:(i)界面区域中的催化剂是最大地活性的,(ii)催化剂没有因沉积在其他非界面区域(其中催化剂不活动)中而浪费,(iii)反应物被改进或具有对电极表面的最大接入且在质量转移方面经受较少限制,以及(iv)在一个示例应用中,水分子产物被从电极的反应表面容易且快速转移走(由于相对狭窄的导电层以及其高电化学表面积)。

[0203] 仅出于说明性目的且不限制本发明,现在描述常规气体扩散或颗粒固定床电极中可发生的代表性常见问题,并示出在本发明实施例的3D电极中可如何消除它。

[0204] “水淹”是在液体(产物或反应物)部分或完全充满气体扩散电极,从而造成固液气边界的崩溃并阻塞与气体(反应物或产物)的电化学接触时出现的现象。水淹是燃料电池(如氢氧燃料电池)中需要将给料气体加湿的特定问题。水淹可由水经由系统性增量渗透穿过电极的非同构孔进入气体扩散电极而造成,或者它可以由给料气流中的水蒸气的自发凝结而造成。不管其起因,水淹总是造成这样的燃料电池的电压输出和功率生成的下降。

[0205] 然而,水淹在本发明各实施例的3D电极的正常操作条件下没有发生,因为三相固液气边界太过清楚地限定且太过狭窄。在这样的电极中,存在液相和气相的非常清楚的分开,意味着穿过GDL的增量浸透不会发生。此外,该界面的狭窄性确保任何大小的任何凝结被容易地吸收并拉回液相,从而有效地消除水淹的可能性。

[0206] 以上优点向本发明实施例的3D电极给予了实用性和低成本,以及相对于所采用的电流密度的高性能。这些属性使得3D电极在各种工业应用中是实际且有用的,包括但不限于电能和电合成应用。在不使用本发明实施例的3D电极的情况下,许多这样的应用实际上是不可行的。3D电极还允许制造用于这些转换的实际且可行的设备,如螺旋缠绕反应器等。

[0207] 在又一些说明性示例应用中,3D电极还可被用来改进用于以下各项的电化学设备或使其可行:(i)将基于空气的氧气转换成纯氧或较纯的氧气;(ii)制造过氧化氢;或(iii)用作燃料电池,氢氧燃料电池和直接甲烷燃料电池两者。这些示例电化学设备共享共同特征,因为相对于所采用的电流密度,3D电极全部显示非常高的电化学活性。这一活性看起来至少部分地得自从空气分离和消耗氧气的意料之外的强能力;据信得自3D电极中清楚地限定且狭窄的三向固液气边界的属性。该界面看起来通过空气中的氧气造成显著的选择性反应。该反应被如此强地促进,以致于甚至在空气中的氧气被大大地消耗之后它也在密封气室中继续,从而使得在气室中形成部分真空。这样的部分真空通常将停止或至少部分地显著延缓该反应。然而,在这些电池中,真空继续增长,直至实际上空气中的所有氧气被消耗。就发明人所知,之前尚未观察到这样的效果。这无疑是因为在这些示例中,固液气边界被仔细地创建成具有850nm量级的宽度/厚度。这意味着电极将在相对低的电流密度处高度高效地操作。

[0208] 除上述优点之外,本发明实施例的3D电极还可显示以下优点:

[0209] (1)比任何已知常规气体扩散电极中可获得的显著更高的湿润压力。常规气体扩散电极通常在施加<0.2巴的外部压力时水淹。作为对比,当前实施例的电极在气体可渗透、水不可渗透层中包含均匀的孔结构,使得它们可在泄漏之前需要远远更高的外部压力。例如,实施例电极可包含相对小/微小且均匀的孔大小,如约10nm到约500nm之间、或在一个示例中约0.2微米,这可导致降低或避免在高达3.4巴的施加压力下电极水淹。这意味着可以跨电极施加相当大的压力差,例如在电极的一侧具有与电极的另一侧上的气体区相比的更高压力的电解质,例如约3.4巴的压力差,充分高于先前已知的电极。就此,本发明实施例的电极在泄漏前可经受相对更高的压力。

[0210] (2)电极的柔性、电极中使用的材料可任选地是柔性的或可弯曲的,且例如能够卷起或螺旋缠绕。气体可渗透材料可以从例如不同的多孔聚合物材料和/或不同的孔大小中选择,以实现电极的所需属性。这一柔性有别于作为刚性结构的许多先前电极。

[0211] (3)生产相对大尺寸的电极的能力。例如,对于商业应用,可容易地生产具有大于或等于0.05m、0.1m、0.2m、0.3m、0.4m、0.5m、1m或2m宽度和/或长度的电极。在另一示例中,可容易地生产约0.05m、约0.1m、约0.2m、约0.3m、约0.4m、约0.5m、约1m、约2m或更大宽度和/或长度的电极。在其中电极被卷起或螺旋缠绕的应用中,在卷起之前平坦的电极可优选地具有约0.05m或更大、约0.1m或更大、约0.2m或更大、约0.3m或更大、约0.4m或更大、约0.5m或更大、约1m或更大、约2m或更大的宽度,以及具有约0.5m或更大、约1m或更大、约2m或更大、约3m或更大、约4m或更大、约5m或更大、约10m或更大的长度。卷起或缠绕的电极可具有约0.05m或更大、约0.1m或更大、约0.2m或更大、约0.3m或更大、约0.4m或更大、约0.5m或更大、或甚至更大的直径。这一相对大的尺寸有别于只能以小尺寸(例如,尺寸上至多0.01m的量级)来生产的许多先前电极。尺寸尺度的差异不是微不足道的因素,因为许多小电极不能在尺寸上简单地扩展。例如,在具有小尺寸电极的相对小的电池中,不需要具有或考虑电池/电极中的高导电性,因为所涉及的距离很小,所以相关联的阻抗相对小。相反,在较大规模电池/电极中,如本示例,这一问题远远更具挑战性,且沿非常良好的导电通路需要更高导电性。因此,小规模电极结构通常且简单地不能扩展到大规模电极。

[0212] 以下示例提供各特定实施例的更详细描述。对于本发明的范围而言,各示例旨在

是说明性而非限制性的。

[0213] 示例1-11:使用预形成的多孔导电金属结构来制造电极

[0214] 示例1:说明性示例——通过将金属网格点胶合到ePTFE膜上来制造电极

[0215] 由General Electric公司制造的(平均孔大小为0.2微米)的延展PTFE(ePTFE)膜具有铺设于该ePTFE膜上的细镍网格(每英寸200行;由Precision eForming公司制造)。该网格随后被仔细地抬起,在一边开始且小点商业粘合剂('Loctite plastic')被点刷在沿网格的下侧的各周期性间隔处。网格此后被释放并允许接触膜,从而使得能够将金属粘合到PTFE的粘合剂将网格紧密地粘合到PTFE膜的表面。

[0216] 使用这一技术,多孔导电材料被紧固到聚合层材料(即,气体可渗透材料)的表面以由此创建复合3D电极。这一类型的电极没有被发现生成不同寻常或意料之外的经放大的电化学属性,然而,它们可被用作的确显示出经放大属性的电极的后续制造的基础。

[0217] 示例2:说明性示例——通过将金属网格热层压到聚丙烯膜上来制造电极

[0218] 由Membrane Solutions公司制造的多孔聚丙烯膜(0.15微米孔大小)具有铺设于该膜上的细镍网格(每英寸200行;由Precision eForming公司制造)该组装件被一次或多次地通过在大多数文具店中可购得的那一类型的商业层压器。在以此方式处理之后,网格被紧密地附连到膜,并且的确,镍网格(即,多孔导电材料)被渗透并结合到多孔聚丙烯膜(即,气体可渗透材料)的最外层。使用这一技术,多孔导电材料被紧固并结合到聚合层材料(即,气体可渗透材料)的最外部分以由此创建复合3D电极。这一类型的电极没有生成不同寻常或意料之外的经放大的电化学属性,然而,它们可被用作的确显示出经放大的属性的电极的后续制造的基础。

[0219] 示例3:说明性示例——通过施加粘合材料来制造电极

[0220] 由General Electric公司制造的(孔大小为0.2微米)的延展PTFE膜(ePTFE)具有铺设于该膜上的细镍网格(每英寸200行;由Precision eForming公司制造)。该网格随后被仔细地抬起,在一个边缘处开始,且粘合材料(乙醇/水中15%Nafion;由Ion Power公司提供,包含20%重量的催化填充物(如镍颗粒),由Sigma-Aldrich提供)层被施加到膜表面。网格此后被释放并被允许接触经涂敷的膜。在60℃下干燥达4小时后,网格被粘合到PTFE膜的表面。

[0221] 这一制造方法可按若干方式被修改。粘合材料可被涂在未连接的网格和膜上并随后被干燥,从而使得网格被粘合到膜。或者,粘合材料可被分开施加到膜表面和网格,经涂敷的湿润的膜和网格随后结合并被干燥。在一般化示例中,图3示出了在粘合材料被用来将多孔导电材料(如金属网格)粘合或附连到气体可渗透材料(如聚合物膜)时可能的各排列中的一些排列。在图3的左手侧示出了要组合成单个复合3D电极的三个不同的元件;即粘合材料10、多孔导电材料20(例如,金属网格)以及气体可渗透材料30(例如,聚合物膜)。图3中的中间部分示出了粘合材料10可被施加到多孔导电材料20或者气体可渗透材料30或者多孔导电材料20和气体可渗透材料30的组合。存在两个一般结果(在图3中的右手侧示出):(a)在图3的右上方处示出的情况,其中粘合材料10大部分位于多孔导电材料20和气体可渗透材料30之间;以及(b)在图3的右下方处示出的情况,其中粘合材料10大部分位于多孔导电材料20的各孔之上或贯穿各孔(但为简明起见,粘合材料10未被示为贯穿多孔导电材料20的各孔存在)。在这两种情况下,3D电极是单个集成单元。

[0222] 图4(a)是根据图3中所示的排列之一(如在图4(a)的左手侧处示出)并使用在示例3中描述的镍网格和粘合材料制造的示例电极的扫描电子显微照片(SEM)。图4(b)是图4(a)中所示的示例电极的一部分的放大视图。清楚可见,粘合材料10在结合到底层气体可渗透材料30(它不可见)的多孔导电材料20下方。

[0223] 图5是根据图3中所示的各排列中的另一者(如在图5的左手侧处示出)并使用在示例3中描述的镍网格和粘合材料制造的示例电极的扫描电子显微照片(SEM)。清楚可见,粘合材料10覆盖结合到底层气体可渗透材料30(它不可见)的多孔导电材料20(它的轮廓模糊可见)的各孔或在各孔之内。

[0224] 图6示出示例未完成复合3D电极的示意性结构的俯视图,其中多孔导电材料20(例如,每英寸50行(LPI)镍网格)已被粘合到(例如,点胶合)或以其他方式简单地置于其上或附连到气体可渗透材料30(例如,如在示例1中描述的PTFE膜),并随后在中央正方形区域内被粘合材料10(它可以是催化剂-粘合剂材料)覆盖。在一个示例中,粘合材料10可被刷涂在多孔导电材料20上(或另选地在放置多孔导电材料20之前刷涂在气体可渗透材料30上)。各种其他应用方法是可能的,如喷涂、浸涂、浇铸、印刷、电镀、无电涂敷、或粉末涂敷。在干燥之后,粘合材料10将多孔导电材料20粘合(即,附连)到气体可渗透材料30。

[0225] 其他实施例包括纳入一个以上多孔导电材料20,例如同一个类型的一个以上金属网格或不同类型(例如,不同孔大小和/或不同材料)的一个以上金属网格,和/或使用一个以上粘合材料。在一示例复合电极中,200LPI金属网格(即,第一多孔导电材料)被首先结合到底层气体可渗透材料,此后,50LPI金属网格(即,第二多孔导电材料)被铺设且覆盖有粘合材料。因此,这一示例示出了与气体可渗透材料相关联地使用两个不同的多孔导电材料以及使用粘合材料。

[0226] 以此方式使用粘合材料的关键优点在于粘合材料10通常将渗透气体可渗透材料30的最外面各孔并从而提供气体可渗透材料30与载流金属网格(即,多孔导电材料)之间的多孔连接。粘合材料10进一步确保气体可渗透材料30的多孔性与多孔导电材料20的载流能力之间的紧密联系。如该示例中所描述地使用粘合剂可以给予电极在低施加电流密度下经放大的电化学属性(如果粘合剂被以仔细且经校准的方式施加的话),以由此达到最优性能。这意味着粘合剂将优选地必须以特定方式使用特定量在特定位置来选择性地设计和施加。

[0227] 示例4:说明性示例——通过使用真空棒将粘合材料吸入膜的最外面孔来制造电极

[0228] (由General Electric公司制造的,孔大小为0.2微米)的延展PTFE(ePTFE)膜具有铺设于该膜上的细镍网格(每英寸200行;由Precision eForming公司制造)。聚合物膜和金属网格随后被置于玻璃料上,其中通过该玻璃料来吸取部分真空。粘合材料(乙醇/水中15%Nafion;由Ion Power公司提供,包含20%重量的催化填充物,如镍颗粒,由Sigma-Aldrich提供)随后使用漆刷被施加到聚合物膜和金属网格。部分真空将粘合材料下拉穿过金属网格中的孔并进入聚合物膜的最外孔。足够的粘合材料被施加以完全涂覆金属网格和聚合物膜。在60℃下干燥达4小时后,金属网格被粘合到聚合物膜。

[0229] 在一般化示例中,图7解说例如通过在粘合材料的沉积期间在各材料的一侧创建真空或至少部分真空(例如,使用真空棒)来施加压力差的一般概念。气体可渗透材料30和

多孔导电材料20被彼此相邻地放置(图7中左手侧)。随后,粘合材料10被施加在多孔导电材料20上,且真空40或部分真空被施加或创建在与粘合材料10相对的一侧上(图7中的中间部分)。这一制造方法可按若干方式被修改。例如,粘合材料10可在施加真空时只被施加到气体可渗透材料30,其中多孔导电材料20随后被置于粘合材料10上,从而使得多孔导电材料20被粘合到气体可渗透材料30。或者,粘合材料10可被分开施加到气体可渗透材料30(在真空中)和多孔导电材料20的表面,其中经涂敷的湿润的气体可渗透材料30和多孔导电材料20随后结合在一起并被干燥。

[0230] 以此方式使用真空的关键优点在于真空可辅助提供气体可渗透材料30与载流多孔导电材料20之间的多孔连接。通过将粘合材料10吸入气体可渗透材料30的最外面孔,真空进一步确保良好粘合和气体可渗透材料30(例如,聚合物膜)的多孔性与多孔导电材料20(例如,金属网格)的载流能力之间的最佳可能联系。如该示例中所描述地施加粘合剂可以给予电极在低施加电流密度下经放大的电化学属性(如果粘合剂被以仔细且经校准的方式施加的话),以由此达成最优性能。

[0231] 示例5:说明性示例——通过施加粘合材料然后使用压力和/或热量将组装件层压来制造电极

[0232] 以上技术的进一步变型涉及在将多孔导电材料20附连到气体可渗透材料30的步骤期间施加压力和/或热量。例如,如在示例3或4所描述的使用粘合材料10将多孔导电材料20附连到气体可渗透材料30可通过在压力和/或热量下进行层压来被进一步处理。例如,使用粘合材料(乙醇/水中15%Nafion;由Ion Power公司提供,包含20%重量催化填充物,如镍颗粒,由Sigma-Aldrich提供)将延展的PTFE(ePTFE)膜(由General Electric公司生产;孔大小0.2微米)附连到细镍网格(每英寸200行;由Precision eForming公司制造)可进一步经受压力层压(它可以或可以不包括加热)。

[0233] 图7解说了该概念。如在示例4中描述的,通过施加粘合材料10同时对气体可渗透材料30的与粘合材料10相对的另一侧施加真空40来将多孔导电材料20结合到气体可渗透材料30。随后,参考图7中的右手侧,电极结构可被锁定在压辊50之间以将电极结构压缩成稳健的层压电极。压缩可任选地可包括升温。如该示例中所描述地施加粘合剂可以给予电极在低施加电流密度下经放大的电化学属性(如果粘合剂被以仔细且经校准的方式施加的话),以从而达成最优性能。

[0234] 示例6:说明性示例——通过丝网印刷粘合剂-催化剂组合并随后使用压力来层压该组装件来制造催化活性电极

[0235] 在制造示例电极的另一实际示例中,细镍网格(每英寸200行;由Precision eForming公司制造)被覆盖于延展的PTFE(ePTFE)膜(General Electric公司;孔大小0.2微米)上。这一未经附连的组装件被置于真空棒上。丝网印刷网随后被置于该组装件上方,且粘合剂-催化剂材料层被印刷到金属网格(即,多孔导电材料)和聚合物膜(即,气体可渗透材料)上。粘合剂-催化剂材料包括乙醇/水中5%Nafion;由Ion Power公司提供,包括50%重量的镍纳米颗粒和微米级镍颗粒(1:1),由Sigma-Aldrich提供,其余是溶剂(1:1乙醇/水)。应当明白,各种不同的粘合剂和催化剂可按各种混合被使用。

[0236] 所得的经印刷的聚合物膜和金属网格随后通过使用压力层压器在高压下经过两个辊之间而被压缩在一起,粘合剂-催化剂层现在展示出高光泽并且金属网格被紧固地附

连到聚合物膜。在另一示例中,100LPI不锈钢网格可通过这些手段被层压到ePTFE膜。在这两种情况下,所得的复合3D电极是高度柔性且稳健的。该示例中所描述的技术可以给予所制造的电极在低施加电流密度下经放大的电化学属性(如果被以仔细且经校准的方式施加的话),以由此达成最优性能。

[0237] 示例7:说明性示例——使用喷涂来制造3D电极

[0238] 粘合材料可通过任何方便的手段来施加,包括但不限于刷涂、喷涂、浸涂、印刷、电镀、无电涂敷、粉末涂敷、或任何其他施加手段。例如,一种创建3D电极的方法涉及将各复合材料中的一者或多者与粘合剂溶液一起喷涂。例如,具有0.2微米孔大小且其上覆盖200LPI镍网格的PTFE膜(由General Electric公司提供)被使用常规喷枪来喷涂包含约75%重量的镍纳米颗粒(由Skyspring Nanotechnology提供)、约2%Nafion(由DuPont提供)以及约23%乙醇的导电粘合剂涂层。该混合物被喷涂,直至金属网格的表面被恰好覆盖。在喷涂之后,粘合剂涂层被留待在炉中在60℃下干燥达约2小时。

[0239] 喷涂了粘合剂涂层的这样的所生成的膜的表面的扫描电子显微照片(SEM)通常显示出渗透入膜的各孔并最终覆盖膜的表面的多孔团。在表面已被完全覆盖之后,粘合剂涂层的厚度通过增加或减少喷涂时间来容易地改变。气孔测量指示经涂敷的膜仍然是以与未经涂敷的前驱膜大致相同的方式透气的。

[0240] 示例8:示例气体扩散电极(GDE)的其他方面

[0241] 进一步参考旨在是说明性而绝非限制性的以上示例,本公开实施例的示例电极的新颖特征或属性中的一些可被阐明和解释。出于这一示例的目的,引用以上在示例1和4中描述的示例电极。即,出于本说明性示例的目的,引用覆盖有细镍网格(每英寸200行;由Precision eForming公司制造)(即,多孔导电材料)的延展PTFE(ePTFE)膜(General Electric公司;孔大小0.2微米)(即,气体可渗透材料)的组合,它们可任选地由包括乙醇/水中的约5-15%Nafion(由Ion Power公司提供)以及约20-50%重量的填料和/或催化剂材料的粘合材料或粘合剂-催化剂材料保持在一起。

[0242] 图1描绘当前(现有技术)工业中广泛使用的常规气体扩散电极(GDE)110的示意形式。在其中电极包含旨在促进气体扩散的区域或层的情况下,图1解说了该气体扩散电极或区域。图2以示意形式解说了本公开各实施例(如以上示例1和4中描述的那些实施例)的示例3D电极115的一般结构。在常规GDE 110中,导电颗粒(如碳颗粒)通常与非导电的憎水Teflon颗粒混合,并随后被压缩和/或烧结成单个单元,其孔结构是不清楚地限定的且是不均匀的。作为对比,在本发明GDE 115的实施例中,多孔导电材料130和气体可渗透材料120基本上分界或分开,但在边界区处可存在重叠。气体可渗透材料120(例如,非导电的憎水材料/元件)的孔结构是清楚地限定的且是均匀的。

[0243] 如在图8中可看到的,宽度为 w 的示例3D电极205包括宽度为 d 的导电层或区域210以及宽度为 $w-d$ 的非导电层或区域。尺寸不是精确的且仅用于说明。在示例1中所引用的电极的情况下,3D导电层210(即,多孔导电材料)包括细镍网格,它具有约5-8 μm 的厚度,而3D非导电层211包括ePTFE膜,它具有约20 μm 的厚度。尽管在这种情况下非导电层或区域211比导电层或区域210厚,但在所制造的3D电极的其他情况下无需如此。使用其他气体可渗透材料和其他技术,这一相对比率可相当不同,其中导电层或区域210较厚且非导电层或区域211较薄。

[0244] 例如,在示例4中引用的电极(其中用漆刷施加了粘合材料)的情况下,导电层包括细镍网格和粘合材料。提供粘合层的粘合材料的厚度使用漆刷不易于控制,使得可造成例如至多高达约112 μm 的粘合层厚度。此外,粘合材料渗透ePTFE层或膜的最外部分(达约0.1–0.8 μm 深),使得导电部可累积多达约120 μm 厚。非导电部通常将是约19.2–19.8 μm 厚。因而,在这种情况下,三相固液气边界将落在 $0.8+120=120.8\mu\text{m}$ 的最大厚度内。这样的大厚度一般表示本发明实施例的GDE情况下的极限,但也已在最极限的情况下达到了400–500 μm 的厚度。一般而言,但非排他地,通过将独立的多孔金属结构层压到ePTFE膜来形成的本发明实施例的GDE将具有厚度小于约100 μm 的三相固液气边界。

[0245] 在常规GDE中,整个GDE是导电的,且GDE内不同的孔大小和中等量的Teflon粘合剂被用来创建在常规GDE内部形成的固液气边界。然而,因为常规GDE中的孔是通过融合不同孔大小的各层来创建的,所以对孔大小和分布的控制相对很差。孔因此一般是宽的且是不均匀地分布的。此外,孔一般很大,通常在GDE的外边缘处直径最好也是30微米。在GDE内创建的固液气边界因此被很差地控制且是不清楚地限定的,在GDE内的深度方面具有很大变化。在GDE的使用期间发生的小变化因而可能还将界面移位,从而使得GDE易于不稳定或甚至崩溃。因而,气体–液体电化学转换中的常见问题是GDE的水淹。这在固液气边界逐渐将自身重新定位到GDE的中心直至GDE实际上充满液体时出现。

[0246] 尽管常规GDE依赖于较大孔在中心的存在以提供气体到界面的低压力进入,但本发明实施例的示例GDE依赖于相对于与导电层或区域210的界面235的体积而言重大的、大的、相对大的或基本上很大的非导电层或区域211来提供气体的低压力进入。

[0247] 一个优点涉及如何沿3D GDE的整个长度发生电化学气体–液体反应的迄今不可用的均匀性。因为固液气边界被紧紧地约束且是均匀的,所以这样的反应将沿电极的长度在界面的所有点上基本上以同样的方式发生。源自界面中的非同构性和不稳定性的实际问题(如许多常规GDE中出现的)因此可在相当大的程度上被消除。这些包括但不限于反应物/产物的局部过量(或覆没/淹没),从而导致低效的反应、能量浪费(例如,局部热点)、或电极降级。此外,一旦被创建,界面就相对稳定且易于维持——比常规GDE更稳定且容易地维持。这些属性造成了与相当的常规GDE相比,每单位电化学面积或催化剂的每单位体积可更具活性的3D电极。

[0248] 另一特征在于固液气边界是相对脆弱的。这意味着固液气边界可因气体压力的不明智的施加(从面向气体的一侧)而(可逆地且暂时地)降级。例如,GDE的气体侧上的甚至相对小的过压也可将液体推出导电层,从而减少边界的表面积。这将发生在膜聚合物层的所谓“气泡点”处。在极限情况下,液体可甚至实际上被推离电极,从而破坏固液气边界或使其过小而实际上无用。此外,在这样的情况下,气泡可变得困在导电层或区域210中,从而使得难以(但并非不可能)重新生成电极。为避免这样的可能性,紧密地控制外部气体压力并确保导电层或区域210在操作之前被正确地“湿润”一般是合乎需要或必要的。一旦操作,本发明实施例的GDE就一般是高度稳定的。尽管固液气边界因它们可在施加过量压力时被毁坏或破坏而是“脆弱的”,但应当注意,破坏三相边界所需的压力远高于常规GDE的情况。即,示例GDE中的三相固液气边界与常规GDE的情况相比远不那么脆弱。

[0249] 考虑示例电极的另一方面,存在各种方式来测量材料的透气度。例如,可以使用孔隙仪来确定空气因变于所施加的压力(以psi为单位)穿过膜和经涂敷膜的流速,以每分钟

公升(L/min)为单位。测量透气度的另一方式是使用‘Gurley数’(格利数)尺度,它用Gurley密度计来获得。这测量特定固定体积的空气(2.5cm^3)在固定施加压力(0.44psi)穿过固定面积(0.645cm^2)的样本所花费的时间(以秒为单位)。样本的透气度与Gurley数成反比。即,Gurley数越大,样本越不透气。

[0250] 在所测量的所有施加压力下,本示例3D电极(例如,使用经处理或涂敷的ePTFE膜)具有非常类似于未经处理或未被涂敷的ePTFE膜的透气度。作为对比,使用Gortex™膜作为‘电解质泄漏阻挡’的常规气体扩散电极的透气度非常显著地下降。例如,常规气体扩散电极中使用的Gortex™膜通常具有50–800秒的Gurley数。在一个示例中,在它们被层压成常规气体扩散电极后,它们的Gurley数增加到约9000–16000秒。这意味着与只使相同量的空气穿过Gortex™膜相比,它花费20–180倍时间来将相同量的空气穿过这样的电极(使用Gortex™膜)。

[0251] 因而,在根据本发明实施例的一些特定示例3D电极中,优点在于3D电极具有改进的透气度,或基本上是空气可渗透的,而常规3D电极较不透气。即,在一个示例中,3D电极的透气度与气体可渗透材料(例如,聚合物膜)的透气度类似、约相等、相同、或基本上类似、基本上约相等、或基本上相同。

[0252] 示例9:说明性示例——示例气体扩散电极(GDE)的新颖属性——压力和温度对能量效率和水淹的效果

[0253] 本发明实施例的示例GDE的特征在于它们允许向液体电解质施加比GDE中的气体上存在的压力更高的压力。高液体压力(相对于GDE的面向气体一侧上的气体的对应压力)通常具有改进电化学反应的能量效率的效果。作为对比,在它们水淹(并从而变得不可操作)之前,常规GDE通常只可处理非常低的液体压力。

[0254] 例如,包含具有平均孔大小为 $0.2\mu\text{m}$ 的General Electric公司PTFE膜(用作水净化工业中的膜蒸馏)作为它们的聚合物层的GDE在它们水淹之前通常能够经受高达约3.4巴液体压力。这是因为PTFE膜具有3.4巴的湿润压力(或“进水”压力)。因而,在这种情况下,采用这样的GDE的电化学电池可使其液体电解质加压到比GDE的面向气体侧上的压力以及气体中的压力高最多3.4巴。涉及气体-到-液体或液体-到-气体转换的许多电化学工艺被这一类型的压力差有利地影响。这样的大压力差因此可具有显著提高发生在GDE电极处的半反应的能量效率的效果。即,可以比以其他方式所需的电压低的所施加的电池电压来实现特定生产率。

[0255] 作为对比,常规GDE通常具有低于0.2巴的湿润压力,意味着它们在对液体电解质施加0.2巴以上时水淹。在这样的情况下,向液体电解质施加高于0.2巴的更高压力差的选项因而是不可用的。因此,在一个示例实施例中,采用GDE的电化学电池可使其液体电解质加压到比GDE的面向气体一侧上的压力和气体中的压力高至少0.2巴且至多约3.4巴。

[0256] 本发明实施例的示例GDE的第二特征是它们在温度升高时不同寻常的属性。较高温度的一个效果是增加GDE内水蒸气的量并且因此还增加水蒸气在GDE内凝结的可能性(水淹)。与具有0.1巴湿润压力的常规GDE相比,具有例如3.4巴的高湿润压力的示例GDE远不那么易于湿润(如果没有湿润的话,实际上不可湿润)。出于这一原因,与具有较高湿润压力(例如,3.4巴)的本发明实施例的GDE相比,在温度升高的情况下,常规GDE将具有更大的水淹风险。

[0257] 因而,采用本发明实施例的示例GDE的电池可使它们的液体电解质加热到比具有常规GDE的电池更高的温度,而没有使GDE水淹的风险。对于许多电化学工艺,更高的温度具有提高电极处的半反应的能量效率的效果,并从而提高总体工艺的能量效率。此外,大多数电解电池是“自加热”的,因为过量能量(它必须被施加以驱动反应)作为热来释放。

[0258] 示例10:说明性示例——添加附加阻挡层以从GDE中的气体流中排除水蒸气

[0259] 所有气体扩散电极的特征在于作为气体可渗透的,它们准许来自电极的液体(水)侧的气态水蒸气渗透穿过GDE进入气体流。对于像水电解等液体-到-气态转换以形成氢气,这使产物气流被水污染。例如,在约70℃温度下,来自电解水分解的氢气产物流可包含若干百分比的水,使得必需使用干燥剂来净化氢气。此外,水蒸气可在气体流内凝结以形成液态水,这可阻碍或阻塞气体流并可最终甚至水淹气体通道。

[0260] 然而,本公开实施例的示例气体扩散电极可容易地适配成排除或很大程度上排除不同气体(如在一个示例中是水蒸气)穿过GDE从液体(水)侧到气体侧。这可通过包括对所需气流高度可渗透但对不合乎需要的气体(如水蒸气转移)相对较不可渗透的阻挡层或薄膜来实现。合适的阻挡层或薄膜的各示例包括有机硅聚合物薄膜、或全氟化碳聚合物(尤其是超支化氟碳聚合物)、或它们的混合物。

[0261] 图9解说其中阻挡层或薄膜240被包括到示例GDE中的示例3D电极206。在图9中,以上类型的阻挡层或薄膜240已被引入在GDE 206的气流侧上。在图10中,阻挡层或薄膜240已被引入在GDE 207的界面235处。在这两种情况下,阻挡层或薄膜240基本上允许运送所需气流,但阻碍或阻挡运送不合乎需要的气体(在该示例中是气态水蒸气)。

[0262] 示例11:说明性示例——制造新颖双侧GDE

[0263] 图11示意性地示出GDE 208,其中气体可渗透材料(如气体可渗透聚合物层)已在其两侧上与多孔导电材料(如导电金属层)层压在一起或附连到多孔导电材料。第二导电层250可与第一导电层220同时施加到GDE 208。或者,第二导电层250可在施加了第一导电层220之后被施加。在以上示例中描述的相同制造手段或其他手段可被用来生成双侧GDE 208。

[0264] 不管其制造方法如何,在GDE 208的两侧上具有金属层、区域或涂层的效果是使得中央非导电核或区域211也是气体可沿其通过的通道。外部金属层、区域或涂层面向液相(例如,在一个示例中是水)。

[0265] 在这样的双侧气体扩散电极208的主体内所得的膜气体通道211可对气体而言是显著地可渗透的。即,所得的气体通道可能够容纳并携带意料之外地大量气体,甚至在大气压力下。例如,在特定而非限制性应用中,在充当在约10mA/cm²电流密度下操作的水电解电池中的阴极时(这造成每天每平方米电极几何表面生成1000公升氢气),这样的双侧气体扩散电极208可扩展到离所附连的氢气收集装置至多约2.5米远,而电极208的内部气体通道不会在沿其长度的任何点处变得饱和并且不能携带更多氢气。这样的双侧GDE 208可通过浸入电解质的溶液中来使用,其中气体被馈送到或来自非导电中央区域或核211。

[0266] 示例12-15:通过施加导电金属结构来制造电极

[0267] 示例12:说明性示例——使用导电金属的沉积来制造电极

[0268] 在其他另选示例中,提供了3D电极,它包括气体可渗透材料和部分地涂敷气体可渗透材料的多孔导电材料。回头参考图8来解说这一电极结构,多孔导电材料渗透气体可渗

透材料达小于气体可渗透材料的厚度(w)的深度(d)。例如,深度在约5纳米到约0.4毫米之间,取决于气体可渗透材料(例如,气体可渗透膜)的足够厚度。或者,在另一优选形式中,深度在气体可渗透材料的厚度的约1/100,000到约1/1.5之间。

[0269] 导电层被形成在3D电极的一个表面处,且非导电层被提供或形成在3D电极的另一相对的表面处。3D电极的导电性因而沿3D电极的厚度而变化。导电层是气体可渗透的且至少部分地是液体可渗透的,而非导电层是气体可渗透的且是液体不可渗透的。导电层是3D电极的外表面的一部分,且与气体可渗透材料相比相对较不憎水,而块3D电极是气体可呼吸的且是液体不可渗透的。在其他示例形式中:在被用作GDE时,三向固液气边界被形成在3D电极内;与3D电极或气体可渗透材料的厚度相比,固液气边界在宏观宽度上是狭窄的。例如,固液气边界可至多850nm宽。

[0270] 一般而言,对于在此讨论的示例,提供了一种用于制备3D电极或GDE的工艺,包括以下步骤:用于制造3D电极或GDE的制造步骤,包括确定或设置三相固液气边界的宽度,优选地该宽度相关于3D电极或GDE的宽度是狭窄的;以及以低电流密度(例如,从1mA/cm²到500mA/cm²、或从1mA/cm²到200mA/cm²、或从1mA/cm²到100mA/cm²)操作3D电极或GDE的操作步骤,优选地在电池中。

[0271] 回头参考图8作为这一另选示例的结构说明,其中金属和/或粘合材料已渗透非导电层或区域211的孔,最接近界面235或边界区域的导电层或区域210也可具有与非导电层或区域211基本上相同或至少非常相似的孔结构和其他属性(例如,憎水性、湿润、以及气体/液体可渗透性)。在这样的情况下,层或区域210、211之间的边界区域或界面235在结构变化方面没有与电变化方面那样多地被表征。实际上,它只是导电性的边界区域或界面。在边界或界面235的一侧上,层或区域210是导电的或在某种程度上是导电的,而在边界或界面235的另一侧上,层或区域211是非导电的。此外,在边界、边界区域或界面235的两侧上,孔是均匀的且很小(在这种情况下0.2微米,但使用其他膜可获得更小的孔)。对于这一类型的示例3D电极,存在基本上均匀或高度均匀的孔结构和分布,尤其是导电-非导电边界周围,这可通过仅仅选择不同膜来用作气体可渗透材料来被容易地改变。重要的其他属性(例如,憎水性、湿润、以及气体/液体可渗透性)在界面235的两侧上也不变。

[0272] 此外,导电层或区域210的气体可渗透性等同于或大于非导电层或区域211(当然,除了在非最优情况下,其中膜已被所施加的过厚导电层阻挡)。因而,气体可容易地且均匀地穿过电极205(在该另选示例中)。另外,3D电极205的气体可渗透性可容易地表征,由其中气体可渗透性数据可例行存在的未经涂敷的气体可渗透材料来创建或与未经涂敷的气体可渗透材料基本上相同。3D电极的液体可渗透性很大程度上或甚至完全依赖于气体可渗透材料和与其相互作用的液体。亲水聚合物允许亲水液体平滑且均匀地通过。对与憎水液体相互作用的憎水聚合物而言,情况也是如此。在其中聚合物与液体之间存在失配的情况下,在液体与3D电极之间造成了界面。该界面的范畴和性质依赖于所涉及的材料。

[0273] 在进一步的各种示例中,GDE的湿润压力与所使用的聚合物层或膜(例如,0.2μm平均孔大小的General Electric公司膜)的湿润压力相同,它约为3.4巴。因而,只有在液体侧施加3.4巴的压力时,液态水才渗透并穿过膜,从而使膜水淹。作为对比,申请人所知的所有其他GDE都具有不超过0.2巴的湿润压力。

[0274] 在各其他示例中:提供至少部分地在气体可渗透材料内的多孔导电材料或层;多

孔导电材料或层与气体可渗透材料相关联;多孔导电材料或层位于气体可渗透材料之上和/或之内;和/或气体可渗透材料位于多孔导电材料或层之上和/或之内。优选地,但并非必需,导电材料是金属,导电材料在被施加之后是多孔导电材料的形式。例如,形成多孔导电材料的导电材料可以是镍。或者,该金属可以是Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au、或Ag。此外,多孔导电材料可以由碳黑颗粒形成。

[0275] 在又一些示例中,导电层或部分的深度(d)在约1nm到约10 μ m、或约50nm到约1 μ m、或约50nm到约500nm的范围中。在一特定示例中,多孔导电材料由镍形成,气体可渗透材料是0.2微米PTFE膜,且深度大于0且小于约850nm。

[0276] 在这一形式的3D电极的示例制造方法中,各步骤包括:选择气体可渗透材料,例如具有基本上均匀的孔大小;并随后作为经校准步骤,施加导电材料以部分地涂敷气体可渗透材料,从而形成多孔导电材料。多孔导电材料渗透气体可渗透材料达小于气体可渗透材料的厚度的深度。经校准的步骤可包括:特定的施加模式;特定的施加时间或时段;特定的施加电流或电流范围;特定的施加温度或温度范围;和/或特定的施加环境或环境范围。执行经校准沉积的理想条件通常由研究程序来确定,以实现合适狭窄且清楚限定的具有所需宽度范围(如从50到850nm宽)的固液气边界。在一个示例中,导电材料可以是镍且可通过真空沉积在大于约0.455g/m²且小于约3.64g/m²的负载下来施加。优选地,在这一特定示例中,镍在约1.82g/m²的负载下提供,这具有向电极给予在10mA/cm²的电流密度下操作以制造以下各项时意料之外的经放大的电化学属性的效果:(i)从大气氧气制造纯氧,(ii)从水性碱性溶液制造过氧化氢,或(iii)碱性燃料电池中的电势和电流(或直接甲烷燃料电池,在使用具有100nm厚度的Pt涂层时)(参见题为“示例GDE的一些通用优点”的小节)。

[0277] 使用可控制的涂敷技术将一种或多种导电材料经校准地或仔细地施加到气体可渗透材料(例如,多孔聚合物膜)可被用来产生3D电极。当以经校准的方式被形成时,一个或多个导电层可以形成具有意料之外的且经改进的电化学性能的3D电极的一部分,尤其是相对于其他3D电极以及制造成本而言。进一步的各层(例如,包括催化剂或其他材料)可被方便地添加到或形成在一个或多个导电层上,以产生在电能或电合成应用中实际且有用的更复杂的3D电极。

[0278] 示例气体可渗透或可呼吸3D电极可通过在气体可渗透材料上沉积导电材料或层并可任选地随后在导电材料或层上沉积催化剂来形成。在一个示例中,可以气体可渗透非导电材料来开始,并随后在气体可渗透非导电材料上形成导电材料或层,且此后沉积一种或多种催化剂。

[0279] 在以此方式制造的示例3D电极的情况下,且回头参考图8中所示的结构,在从外表面220穿过导电层或区域210移动(它可渗透气体可渗透材料达深度d)时,存在憎水性的渐变。外部金属-粘合剂表面220相对较不憎水,但在朝高度憎水的非导电表面230移动进入非导电层或区域211时,这变得更加憎水。这一憎水性变化的距离可能很小,在一个示例中,实际上仅是粘合材料渗透气体可渗透材料的深度,例如在ePTFE孔结构的情况下是约0.1-0.8 μ m。这比限定或近似导电层的厚度的深度d(例如,在一些示例中,约8 μ m到约120 μ m)更窄。

[0280] 因而,对于该特定3D电极,像水等液体溶剂可能能够部分渗透进入导电外层或区域210的距离中的至少一些,在一个示例形式中,导电外层或区域210可通过施加或沉积金属涂层来提供。但水将被抵制并且不能渗透到高度憎水的内部。在一个示例中,液体因此被

限制在ePTFE的最外部分的约0.1 μm 到约0.8 μm 厚处,ePTFE具有高内部表面积,它的大部分可以是导电的(在附连金属涂层之后)。液态水进入电极205因此被严密地控制,且在一个示例中,在最外层内创建约0.1 μm 到约0.8 μm 深的固液气边界。在这一界面处,来自电极205的非导电侧230的气体遇到来自膜外部的在导电的金属化区域处的液体进入。

[0281] 根据各方面,作为示例,提供了:

[0282] (1)使用可控制的涂敷技术将一种或多种导电材料仔细校准地施加到气体可渗透材料(如多孔聚合物膜)可产生具有显著且意料之外的稳健性、活性、以及每单位体积电化面积的3D导电电极,且在该电极被配置成用于气体-到-液体和/或液体-到-气体工艺中时,显示出唯一性的清楚限定的、狭窄的、以及稳定的三向固液气边界;

[0283] (2)在按经校准的方式施加时,这一类型的导电层构成具有意料之外的且经放大的电化性能的3D电极的形成,尤其是相对于其他3D电极和制造成本而言;

[0284] (3)附加的各层(包括催化剂或其他材料)可被方便地添加到或形成在一个或多个导电层上,以产生尤其是在电能或电合成应用中实际上有用的更复杂的3D电极结构;

[0285] (4)例如,如在以上(1)-(3)点中描述地所制造的3D电极的可用性使得各种各样的电能和电合成应用的实用性是可行的或改进了其实用性。使用常规固定床或气体扩散电极技术,这样的应用通常不可行或相对较不实际。

[0286] 在各示例形式中,涂敷技术包括但不限于金属真空涂敷、喷涂、浸涂、无电镀敷以及电镀、粉末涂敷,等等。在各示例形式中,催化剂或其他层通过包括但不限于以下各项的技术来施加:电镀或无电镀敷、粉末涂敷、浸涂、真空涂敷,等等。尽管诸如这些技术等涂敷技术先前已被应用于随后已被用于促进电催化转换的膜,但发明人发现,这样的金属涂敷可按不同的方式来优化,这提供了新颖且经改进的催化属性,尤其是但非排他地在低电流密度下操作时。在这样的情况下,唯一性的优化模式旨在在作为GDE来操作期间达成清楚地限定的且狭窄的固液气界面,如具有从约50到约850nm的厚度。

[0287] 可任选地,但优选地,3D电极是柔性的。可任选地,但优选地,气体可渗透材料至少部分地或完全地由柔性的物质制成,例如至少部分地或完全地由聚合物或聚合物的组合制成,例如PTFE、ePTFE、聚乙烯、聚砜、或聚丙烯。聚合物本身可以或可以不是气体可渗透的。例如,聚合物本身可以不是气体可渗透的,但由该聚合物形成的结构或膜是气体可渗透的。

[0288] 示例13:说明性示例——使用导电金属的真空(溅射)沉积来制造电极

[0289] 在此提供了校准金属沉积以实现合适地狭窄的固液气边界(它提供了经放大的催化属性)的各示例。由延展的聚四氟乙烯(ePTFE)形成的普遍可用的膜(它是非导电的)可被获得,具有0.1 μm 平均孔大小(如公司Cobetter filter提供的)和0.2 μm 平均孔大小(如General Electric(GE)提供的)。膜包括具有高内表面积的极其精细的3D织构网络。此外,膜孔相对微小且相对均匀。即,它们具有界定清楚的孔网络。

[0290] 图12示出了在经受使用不同镍负载的金属真空涂敷(溅射涂敷)后0.2 μm 平均孔大小的GE膜的表面。虽然镍被描述为优选示例,但各种其他金属或导电材料可被单独地或组合地使用,如过渡金属中的任一种。虽然各种各样的导电材料(如金属或碳)可适于作为一个或多个导电层,但尤其合适的是形成稳定氧化物的金属,如Ni、Ti和Cr、或Cu,或者诸如Pt、Au、Ag等贵金属。

[0291] 图12(a)(最左侧图像集)描绘了在每1平方米几何面积真空沉积0.455g镍后的膜。

当沉积在非多孔固体基板上时,这一负载产生约50nm厚的均匀镍层。如可看到的,在图12(a)中,膜的织构网络保持相对不变,其中纤维中的每一者简单地涂敷有薄镍层。电导率测量指示膜的镀镍表面是导电的,但具有相对高的阻抗(1-100k Ω /平方的量级)。膜因此被通过涂敷工艺转换成3D电极,但这是相对差的电极。

[0292] 图12(b)(中间图像集)描绘了在每个1平方米几何面积真空沉积1.82g镍后的膜。当沉积在非多孔固体基板上时,这一负载产生约200nm厚的均匀镍层。如可看到的,在图12(b)中,膜的织构网络中的纤维已通过沉积工艺被显著地增厚,其中可见尤其厚的镍的“结”。膜的孔结构、多孔性以及高内表面积保持不变。因为更厚的涂层,膜表面的电导率也被改进(在<10 Ω /平方的量级)。镀镍膜因此明显是真实的3D电极,具有高内部导电表面。

[0293] 图12(c)(最右侧图像集)描绘了在每个1平方米几何面积真空沉积3.64g镍后的膜。当沉积在非多孔固体基板上时,这一负载产生约400nm厚的均匀镍层。如可看到的,在图12(c)中,膜的织构网络中的纤维已通过沉积工艺被增厚,使得膜的表面实际上被覆盖。膜的孔结构、多孔性以及高内表面积因此被破坏,使得膜不再可充当真实的3D电极。

[0294] 为表征来自图12(b)的膜上的镍涂层的厚度,它被低温冷冻、爆裂,且破裂处的截面被使用扫描电子显微镜(SEM)来检查。所得的图像在图13中描绘。图13(a)示出从暴露边缘的上表面上方横向看去的截面的SEM图像。膜的截面厚度大于20微米。图13(b)描绘了对图13(a)中的图像的覆盖,它是使用能量消散X射线(EDX)来生成的,调节成只对镍原子成像。镍原子作为白色/灰色区域出现在图13(b)中;所有其他原子作为黑色区域出现。如可看到的,EDX指示真空沉积的镍层被限于膜的顶部,在厚度约850nm的层中。注意,这一厚度仅指示在沉积技术期间镍原子已渗透多孔膜结构的程度。整个850nm层不可能是导电的。未涂敷的膜是高度憎水的,即斥水的。这是由PTFE聚合物形成的膜所预期的。然而,镀镍表面有点较不憎水。

[0295] 表1描绘在各示例负载中使用镍真空涂敷之后、具有0.2 μ m孔大小的GE PTFE膜的接触角。如可看到的,未经涂敷的膜的表面是极其憎水的,具有约133°接触角。然而,在用增加量的镍来涂敷时,表面的接触角和憎水性在涂敷重量为1.782g/m²几何面积处下降到约107°的最小值。这对应于图12(b)中示出的更加优化的3D电极,指示膜的孔结构、多孔性以及高内表面积在这一涂敷重量处全部被保持。

[0296]

沉积的镍重量 (/m ² 几何面积) [非多孔基板上的 等效层厚度]	0	0.446 g	0.891 g	1.782 g	3.564 g
	[0]		[100 nm]	[200 nm]	[400 nm]
接触角	133.4 $\pm$ 1.4	121.1 $\pm$ 1.6	117.3 $\pm$ 2.0	107.3 $\pm$ 1.7	110.5 $\pm$ 2.2

[0297] 表1

[0298] 概括而言,约1.782g/m²的导电镍在PTFE膜上的经仔细校准的真空(溅射)涂敷产

生了具有界定清楚且均匀的孔结构、高内部电化学表面积、以及延伸膜的经涂敷侧的几何长度和宽度的窄导电截面(约850nm)的3D电极。此外,镀镍表面的憎水性(接触角约 180°)显著低于膜的块体(接触角约 133°)。这具有允许水体渗透或更好地渗透多孔镀镍表面(与膜体相比,它是强斥水的)的效果。

[0299] 这一示例提供使用本公开实施例的技术在气体可渗透层和导电层之间的窄界面处可如何达到导电性、多孔性(包括孔大小)以及憎水性的真实最优属性的解说。这样的真实理想属性在使用现有技术当前采用的制造技术的常规3D颗粒固定床电极和气体扩散电极中是不能达到的。就发明人所知,本公开实施例提供真实地优化气体扩散电极的关键基本属性的唯一方式。

[0300] 图14解说这一类或类型的膜的基本特性,该特性是它们的气体(在这一示例中是空气)渗透性。所产生的电极的透气性在图14中示出,其中每一电极根据将沉积在非多孔基板上的镍的等效厚度而被标识在图14的左上方。如可看到的,Ni涂层的沉积对透气性具有很少影响,直至孔结构变得阻塞的点处。气孔(透气性)实验进一步指示经涂敷的膜的孔大小以及它们的分布基本保持不变。图14中的底部直线描绘了图12(c)的膜的透气性,且如可看到的,这一电极不以正常预期的方式传送气体。因而,在一种形式中,提供了一种气体可渗透3D电极,包括:气体可渗透材料;以及部分地覆盖气体可渗透材料的多孔导电材料。

[0301] 在各其他示例中:

[0302] i. 导电材料渗透气体可渗透材料达小于气体可渗透材料的厚度的深度。

[0303] ii. 深度在约5纳米到约0.4毫米之间。

[0304] iii. 深度在气体可渗透材料的厚度的约1/100,000到约1/1.5之间。

[0305] iv. 导电层被提供在3D电极的一个表面处,且非导电层被提供在3D电极的另一表面处。

[0306] v. 3D电极的导电性沿3D电极的厚度而变化。

[0307] vi. 导电层是气体可渗透的且至少部分地液体可渗透的,且非导电层是气体可渗透的且是液体不可渗透的。

[0308] vii. 导电层是3D电极的外表面的一部分且与气体可渗透材料相比相对较不憎水。

[0309] viii. 块3D电极是气体可呼吸的且是液体不可渗透的。

[0310] ix. 在使用中,固液气边界被形成在3D电极内。

[0311] x. 与气体可渗透材料的厚度相比,固液气边界就宽度而言很窄。

[0312] xiii. 导电材料是金属。

[0313] xiv. 导电材料是镍。

[0314] xv. 金属是从Ti、Cr、Pt、Cu、Pb、Sn、Co、Mn、Au、以及Ag的组中选择的。

[0315] xvi. 导电材料是碳黑颗粒。

[0316] xvii. 深度在1nm到10 μ m或50nm到1 μ m或50nm到500nm的范围内。

[0317] xviii. 导电材料是镍,气体可渗透材料具有约0.2微米的孔大小且由PTFE形成,且深度大于0且小于约850nm。

[0318] xix. 气体可渗透材料具有基本上均匀的孔大小。

[0319] 示例14:说明性示例——使用导电金属的无电沉积来制造3D电极

[0320] 称为无电镀镍的技术在行业中是公知的。它涉及将物品浸入镀槽中。沉积的镍的

厚度通常与物品的浸入时间成比例。具有0.2微米孔大小的PTFE膜(由GE提供)通过将镍在负载0.0891克/ m^2 几何面积中真空沉积到其表面来被预处理。膜随后被浸入市场上提供的无电镀镍槽中(Nicklad 729 AS/B; Elite Surface Technologies)。表2示出在不同示例温度和浸入时间下的相对沉积速率。

[0321]

镀槽温度	镀敷时间	1 分钟	1.5 分钟	2 分钟
89 °C	涂敷速率 (按重量) /mg Ni cm^{-2} 分钟 $^{-1}$	0.1071	0.1053	0.1111
	涂敷速率 (按厚度) /nm cm^{-2} 分钟 $^{-1}$	120	118	125
87 °C	涂敷速率 (按重量) /mg Ni cm^{-2} 分钟 $^{-1}$	0.0833	0.08038	0.0862
	涂敷速率 (按厚度) /nm cm^{-2} 分钟 $^{-1}$	94	90	97

[0322] 表2

[0323] 在89°C,所需多孔性在1分钟后大部分丢失。在87°C,在1分钟涂敷之后,经涂敷的区域仍然是多孔的。使用这一技术,可以清楚的是可以用某一精度来在膜上沉积所需镍层厚度。

[0324] 示例15:说明性示例——使用喷涂沉积来将催化剂层添加到预制造的3D电极

[0325] 包括或涂敷有镍的3D电极可使用喷涂技术来将催化剂层添加到它们。具有0.2微米孔大小的PTFE膜(由GE提供)使用先前描述的真空金属沉积涂敷有 $1.82\text{g}/\text{m}^2\text{Ni}$ 。经涂敷的膜随后被使用市场上可购得的喷枪来喷涂包含约40%重量的水氧化催化剂 Co_3O_4 (由Sigma-Aldrich提供)、约15%Nafion(由DuPont提供)以及约5%乙醇的粘合剂-催化剂涂层。该混合物被喷涂,直至膜的表面被恰好覆盖。在喷涂之后,涂层在炉中在60°C下干燥达约2小时。扫描电子显微照片指示粘合剂-催化剂混合物渗透入膜的各孔并覆盖其表面。在表面已被完全覆盖之后,在膜外部上的涂层的厚度可通过增加或减少喷涂时间来改变。

[0326] 示例16-20:电池中的示例应用

[0327] 示例16:说明性示例——3D电极的实际效用使用GDE通过Dow-Huron工艺来电催化合成过氧化氢

[0328] Dow-Huron工艺在1970-80年代被开发用于在由纸浆和造纸行业使用的碱性溶液中进行过氧化氢的电化学制造。这一行业是过氧化氢的最大用户(作为制造白纸用的漂白剂)。在这一工艺中发生的化学半反应(在1M NaOH电解质中)是:

阴极: $2 \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{HO}_2^- + 2 \text{OH}^-$

阳极: $4 \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^-$

[0329]

总体: $\text{O}_2 + 2 \text{OH}^- \rightarrow 2 \text{HO}_2^-$ $E^0_{\text{电池}} 0.476 \text{ V}$

[0330] 如可看到的,这一反应总体消耗 OH^- 基和氧气 O_2 来制成过氧化氢离子 HO_2^- ,这是过氧化氢在基本条件下的形式。需要能够促进过氧化氢形成的催化剂。用于Dow-Huron工艺的反应器在US 4,431,494中描述。它涉及纯氧或“含氧气体”被泵入其中的滴流床反应器。在阳极处生成的纯氧可被循环回阴极。所产生的过氧化氢通常被直接用在纸浆和造纸磨机中。Dow-Huron工艺在商业上尚未成功,部分地因为用来在阴极引入氧气的滴流床反应器的低效率。

[0331] 根据一示例实施例,使用3D GDE重复了这些反应集合。GDE层是General Electric公司PTFE膜(0.2微米孔大小)。膜与200LPI镍网格和粘合剂层压在一起(如在示例4中描述的)。这一电极在没有修改的情况下被用作阴极。对于阳极,该电极通过喷涂被修改(如在示例7中描述的)。电极被置于在图15中示意性地示出的电池中。

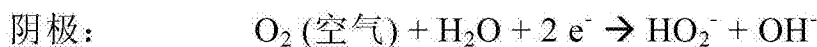
[0332] 图15中的电池包括以下部分:中央蓄水池300(包含1M KOH水溶液),它在左侧具有无水氧气入口室310且在右侧具有无水氧气生成室320。阴极3D电极330在蓄水池300与氧气入口室310之间(如上所述)。阳极电极340在蓄水池300与氧气生成室320之间(如上所述)。包含合适催化剂的导电层350在可呼吸电极330和340的表面上或附近。

[0333] 在电流被直流电源360施加到电极时,电子沿外电路370流动,如图所示。该电流使得来自空气的氧气在阴极电极330的表面上反应;纯氧也在阳极电极340的表面上生成。在阳极或阴极表面上没有形成气泡;氧气穿过3D GDE电极的憎水孔380,如图所示。液态水不能穿过这些孔380,因为孔380的憎水表面排斥水;水的表面张力因此阻止水滴从水体脱离而穿过孔。因而,电极330和340的膜充当气体可渗透、水不可渗透的阻挡层。在这一工艺中,过氧化氢被形成在电解质中。

[0334] 这一工艺和电池描绘了示例GDE可被制造并用来执行Dow-Huron工艺以用于过氧化氢的电化学制造。所使用的工艺的特征在于它没有证明必需将空气泵入阴极氧气入口室(这是常规上用在Dow-Huron工艺中的滴流床反应器的纯氧的情况)。相反,在 $<10 \text{ mA/cm}^2$ 电流密度下,阴极处的镀镍ePTFE膜电极从室内的非流动环境大气中积极提取氧气。这可通过将塑料管连接到室入口来描绘,塑料管的另一端浸入蓄水池中。在这些情形下,阴极GDE被发现提取并消耗来自室内空气中的氧气,从而使得在气体室中形成部分真空。部分真空使得水柱被吸入管中。如果无限期地听任之,整个管并且最终整个气体室将充满水。这一现象的唯一解释是室中的氧气被自发地从空气提取,造成在所附连的管中形成低压(部分真空)。甚至在由此造成的氧气的低部分压力下,氧气继续被镀镍ePTFE膜电极从其余空气中快速提取。阴极GDE选择性地从空气拉出氧气的这一活动是显著的;它与常规上使用的常规3D固定床、滴流床反应器的相对较低的活动形成对比。

[0335] 示例17:说明性示例——3D电极的实际效用使用GDE的大气氧气到纯氧的电催化转换

[0336] 在科学文献中已经描述了Dow-Huron工艺的适配。发表在应用电化学杂志(Journal of Applied Electrochemistry)(1997)第27卷第83页的论文教导了如果没有使用包含过氧化氢的电解质且过氧化氢接触电池的阳极,则在阳极处的反应变成以下给出的反应:



[0337]



[0338] 即,在阴极生成的过量过氧化氢离子迁移到阳极,在此它被优选地氧化。在这样的情况下,电池将阴极处的大气氧气(仅20%纯度)有效地转换成阳极处的纯氧(100%纯度)。这通过电化学来完成。当前,大多数纯氧是低温地制造的,这是昂贵且大规模的工艺。以上电化学工艺可潜在地在小得多的规模上执行。

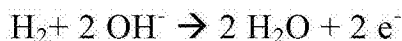
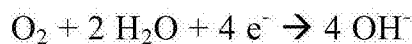
[0339] 此外,在以上公开中,大气必须通过15mm直径空气阴极被泵入,该空气阴极在140毫升/分钟的高速率下使用以使该工艺能工作。作为对比,在使用图15中所示的装置来在电流密度 $<10\text{mA}/\text{cm}^2$ 下执行同一工艺时,根本不需要通过阴极来泵入空气。阴极GDE从氧气入口室内的环境空气中提取氧气,而无需大气空气的过压。这再次描绘了示例3D GDE可如何意料之外地活动。

[0340] 图16示出了这样的氧气纯化工艺在若干天期间的电流图,其中以规律性的时间区间来打开和关闭所施加的电压。该工艺只利用环境空气,没有空气被泵入氧气入口室。如可看到的,尽管如此,总体反应是显著地稳定的。

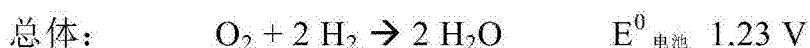
[0341] 示例18:说明性示例——3D电极的实际效用使用GDE的高效且实际的燃料电池

[0342] 图15中的示例电池也可被适配成作为使用示例3D电极的燃料电池来操作。在这样的应用中,不必使用纯氧或压缩空气(情况通常如此)。相反,正常气压下的大气氧气可被用在左侧的无水氧气入口室310中。氢气随后被引入右侧无水室320,结果是仅取决于导体的性质和氧气电极上使用的催化剂层以及电解质的碱度,根据半反应(它可以是以下之一)生成了电流。

[0343] 对于生成水的催化剂(碱性条件):

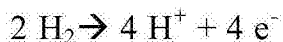
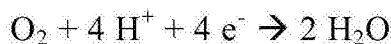


[0344]



[0345] 或:

[0346] 对于生成水的催化剂(酸性条件):



[0347]



[0348] 在以上反应中形成的水直接移入蓄水池300,从而避免水淹气体扩散层的任何可能性并维持3D电极中的非常清晰且界定清楚的固液气边界。质子能够穿过电极之间的水容易地在电极之间迁移。这一安排还消除了对氧气和氢气馈送气体加湿的需求(这在质子交换膜(PEM)燃料电池中是显著的额外成本)。馈送气体的增湿在PEM燃料电池中是需要的,因为这是维持PEM的水分的唯一方式,该水分必须保持很高以确保电极之间良好的质子导电性。

[0349] 发明人已使用示例实施例的GDE测试了燃料电池的制造。GDE基于延展的PTFE(ePTFE)膜。阴极和阳极GDE是如下制造的:延展的PTFE(ePTFE)膜(由General Electric公司制造;孔大小0.2微米)使用上述真空/溅射涂敷技术真空(溅射)沉积了薄铂(Pt)层。使用示例13的术语,每一电极上的Pt涂层厚度被沉积到最优厚度,这被校准成约100nm。所得的GDE被组合成电化学电池中的阳极和阴极,该电化学电池用6M KOH溶液来充电。纯氢气被允许流过阳极气室,且氧气或空气在1巴下流过阴极气室。电池中的阴极和阳极之间没有离子交换膜。

[0350] 为在小规模“现场”模块化电池(例如申请人在2014年7月30日提交的同时提交PCT专利申请“Modular Electrochemical Cells”中描述的类型,它通过援引纳入于此)中是实际有用的,上述镀Pt ePTFE阳极和阴极组合应当达到约10mA/cm²的电流密度。实验显示,电极在其间间隙为1cm的情况下达到10mA/cm²的稳定电流,同时在25℃下生成0.4V的电压。图17描绘所获得的极化曲线。如可看到的,它是经典燃料电池行为的特性。

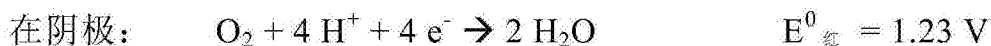
[0351] 考虑当前商用PEM燃料电池在70-80℃下在施加约6巴压力时达到约0.5-0.6V,图17中在25℃下的数据是意料之外地显著的。相对而言,它描绘了高电效率。此外,该燃料电池不需要加湿气体,也不需要昂贵的PEM膜,也不需要压缩空气。另外,该燃料电池不易水淹,且由不贵地获得的ePTFE膜来制造。

[0352] 示例19:使用示例实施例GDE来制造促进迄今未知的转换的电化学电池——在室温下操作的直接甲烷燃料电池

[0353] 如上所述,本公开实施例的GDE可允许促进迄今未知的电化学反应的反应器的构造。一个示例是在室温下使用本公开实施例的GDE作为燃料电池中的阴极和阳极来操作的直接甲烷燃料电池的构造,其中氧气被引入通过气体扩散电极且甲烷气体被引入通过第二气体扩散电极。

[0354] 图15描绘了这样的实施例的简单电池构造。图15中的电池包括以下部分:中央蓄水池300(包含1-4M H₂SO₄水溶液),它在左侧具有无水氧气入口室310(即,气体区)且在右侧具有无水甲烷入口室320(即,气体区)。阴极GDE电极330在蓄水池300与氧气入口室310之间。阳极电极340在蓄水池300与甲烷入口室320之间。包含合适的催化剂的导电层350在可呼吸电极330和340的表面上或附近。

[0355] 在这样的应用中,必须将纯氧形式或空气氧气形式的氧气引入左侧氧气室310。甲烷必须同时引入右侧气室320,其中结果是根据以下半反应生成了电流:



[0356]



[0357] *未确认,但据信 E_{red}^0 约为-0.31V。

[0358] 注意, $E_{\text{电池}}^0$ 是正的,意味着该系统应当生成电压和电流。然而,迄今为止,没有证明存在在室温下操作的直接甲烷燃料电池。这是因为尚未标识用于甲烷氧化的合适的电池安排和催化剂。

[0359] 然而,发明人发现,在室温下操作的这一类型的直接甲烷燃料电池可以使用示例实施例的GDE来制造。GDE基于延展的PTFE(ePTFE)膜。

[0360] 阴极和阳极GDE是如下制造的:延展的PTFE(ePTFE)膜(由General Electric公司制造;孔大小0.2微米)使用在先前示例中描述的真空/溅射涂敷技术真空(溅射)沉积了薄铂(Pt)层。使用示例13的术语,每一电极上的Pt涂层厚度被校准到最优为约100nm。所得的GDE被组合成图15中所示类型的电化学电池中的阳极和阴极,它用1到4M H_2SO_4 溶液来充电。纯甲烷被允许流过阳极气室,且氧气或空气在大气压力下流过阴极气室。电池中的阴极和阳极之间没有离子交换膜。

[0361] 图18描绘了在电池中的各ePTFE电极之间存在1cm间隙时获得的极化曲线,且电池被允许在记录曲线之前在气体通过它们相应的气室的情况下支持>20分钟。如可看到的,所得的曲线描绘了经典燃料电池行为。还如可看到的,在使用4M H_2SO_4 时,电池达到实际上有用的约0.15V下的10mA/cm²。就发明人所知,这是迄今报告的在室温下以可能有用的电流来操作的直接甲烷燃料电池的第一示例。涉及基于ePTFE的“可呼吸”电极的使用的反应器架构清楚地使这一结果成为可能。

[0362] 应当注意,电池的确显示出类似行为,因为低于约0.4V下的电流只在电池在记录曲线之前被允许在气体通过它们相应的气体的情况下支持某一时间时获得。第二扫描紧继第一扫描之后,示出了在高于0.4V电压下的相同电流,但在低于0.4V下只有小电流。为尝试解释这一行为,对电池执行了进一步研究。这些研究指出在约0.4V下,电池的电化学行为可能存在变化。这可能由以下各项引起:(1)在甲烷电极的面上形成甲烷聚合物(类似于甲烷燃料电池,其中已知甲烷聚合物形成在甲烷电极的面上;这一聚合物必须通过对电池进行反向偏置来被周期性地逐出),(2)动力学效果,其中甲烷在低于0.4V下显示出对铂催化剂的低亲密度,使得一旦所有Pt结合的甲烷被消耗,就需要在低于电压0.4V下花费某一时间来结合更多甲烷并在铂上反应;或者另选地,(3)附加反应在低于约0.4V下立即发生。

[0363] 示例20:说明性示例——使用柔性3D电极来形成螺旋缠绕的电池或设备

[0364] 如先前讨论的,示例3D电极可以是柔性的。3D电极可被形成为阳极和阴极以用于各种电池、设备或反应器中。3D电极可被堆叠或分层,例如作为交流阳极/阴极且具有任何所需的中间间隔层、绝缘层、气体通道层、馈送通道,等等。3D电极的所选择的边缘可被密封,而其他所选择的边缘被按需留下未密封以供气体或液体出入。

[0365] 图19示意性地示出示例部分生成的螺旋缠绕的电池、设备或反应器400。一个或多个柔性3D电极410,例如形成为阳极-阴极对或序列的柔性3D电极的分层堆叠,可绕中心管、管道或部分420卷起或螺旋缠绕。一些应用可要求单个柔性3D电极卷起或缠绕。

[0366] 图20示意性地示出柔性3D电极例如在被堆叠成阳极-阴极对或序列之后可如何被形成示例螺旋缠绕的电池、设备或反应器450的示例。为最小化电池的总体占用面积,平坦薄片柔性3D电极的多层安排可被卷成螺旋缠绕的电池450。螺旋缠绕的电池450随后可被装入筒中,它仍然允许电解质穿过电池450。充当阳极和阴极的3D电极可按电极的未密封边缘正确地运送液体/气体的方式被附连到中心管420。例如,电解质可在输入边缘490处被引入卷起的3D电极,且电解质可在出口边缘480处退出卷起的3D电极。同样,例如,一种或多种气体可在气体输入460处被引入卷起的3D电极,且一种或多种气体可在气体出口470处退出卷起的3D电极。液体和气体管道可取决于特定结构或应用而变化。

[0367] 贯穿本说明书和所附权利要求书,除非上下文需要,否则词语“包括”以及变型(如“包含”或“含有”)将被理解为暗示包括所声称的整数或步骤、或者整数或步骤群,但不排除任何其他整数或步骤或者整数或步骤群。

[0368] 可任选的实施例还可被称为广泛包括本文引用或指示的各部分、元素、以及特征(独立地或全体地,以这些部分、元素或特征的两者或更多者的任何或全部组合),并且其中本文中提到了在本发明所涉及的领域中具有已知等效物的特定整数,这样的已知等效物被认为包括在本文内(如同被单独地阐明一样)。

[0369] 虽然已详细描述了优选实施例,但应当理解,在不背离本发明的范围的情况下,许多修改、改变、替换、或更改对本领域技术人员而言将是明显的。

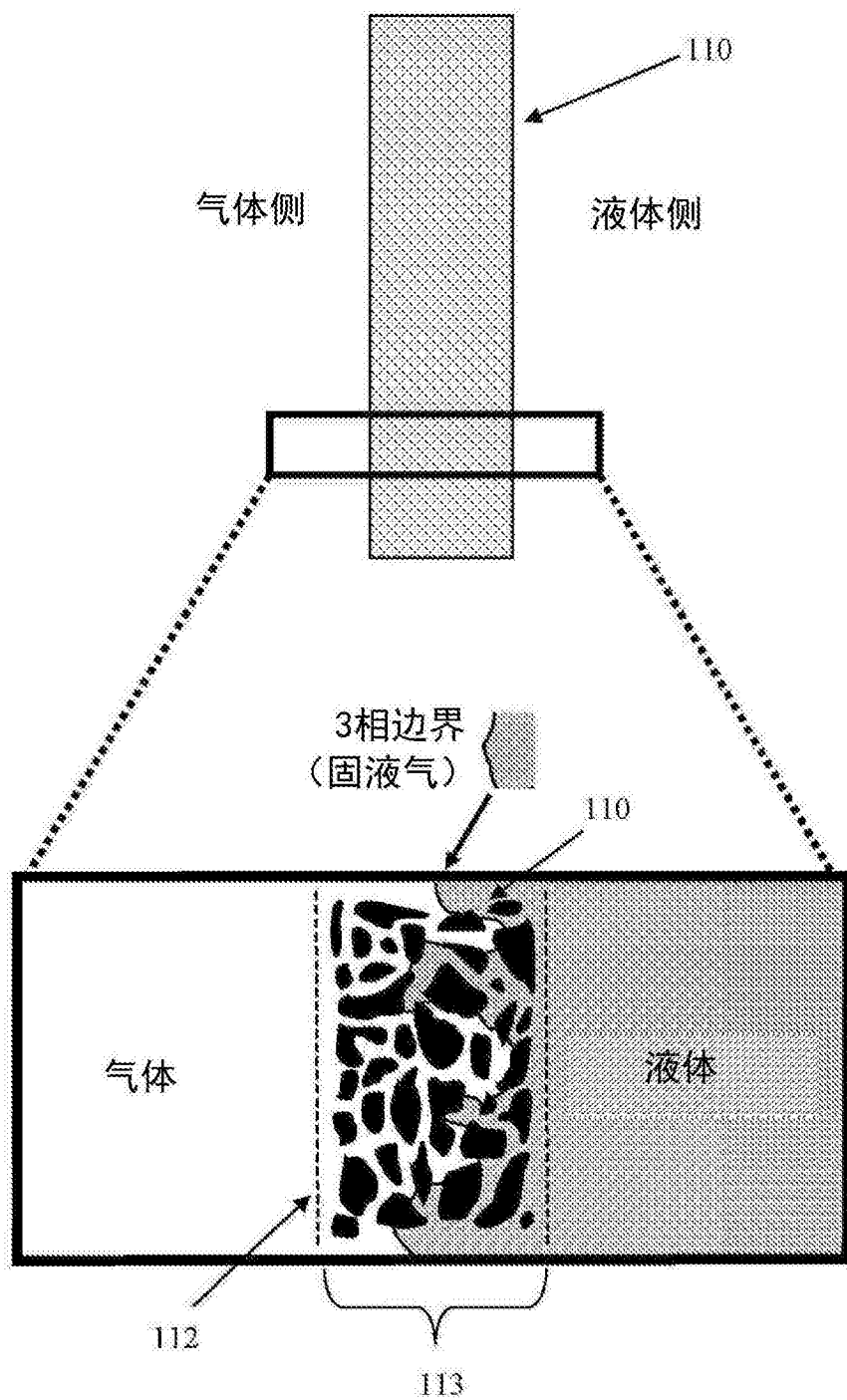


图1

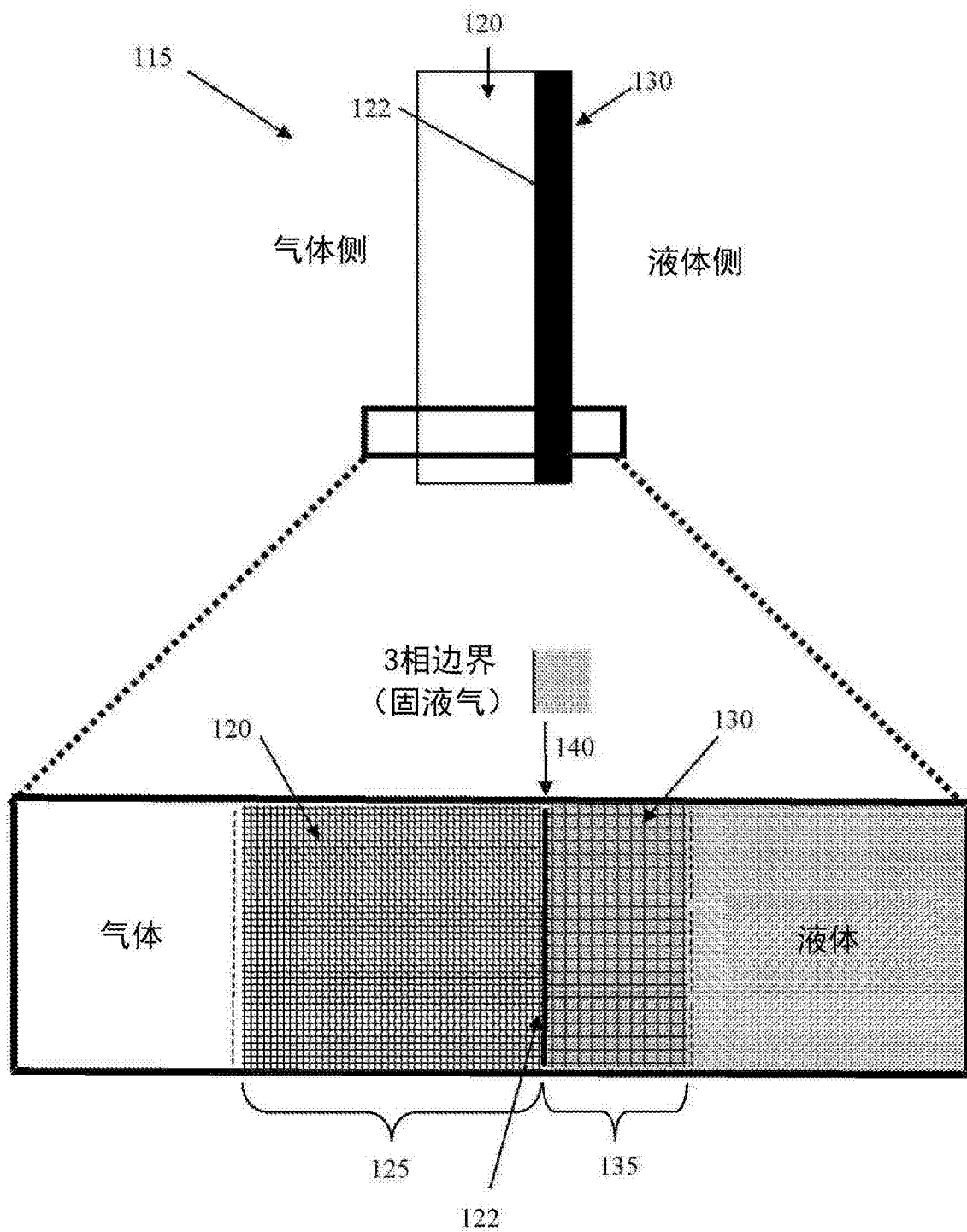


图2

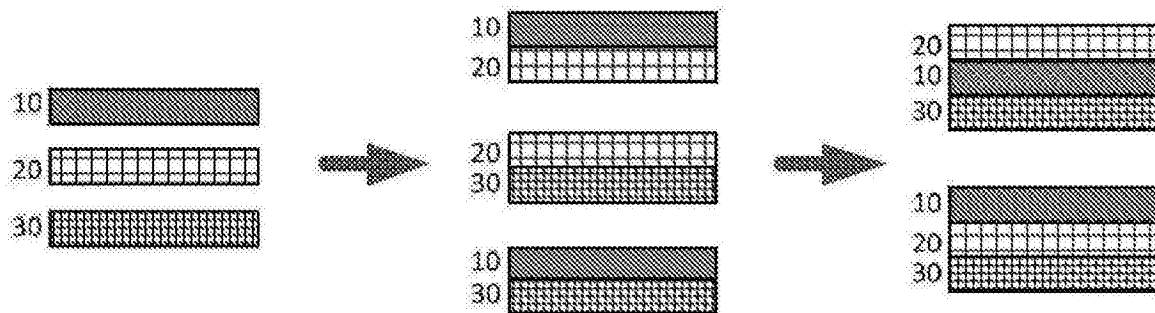


图3

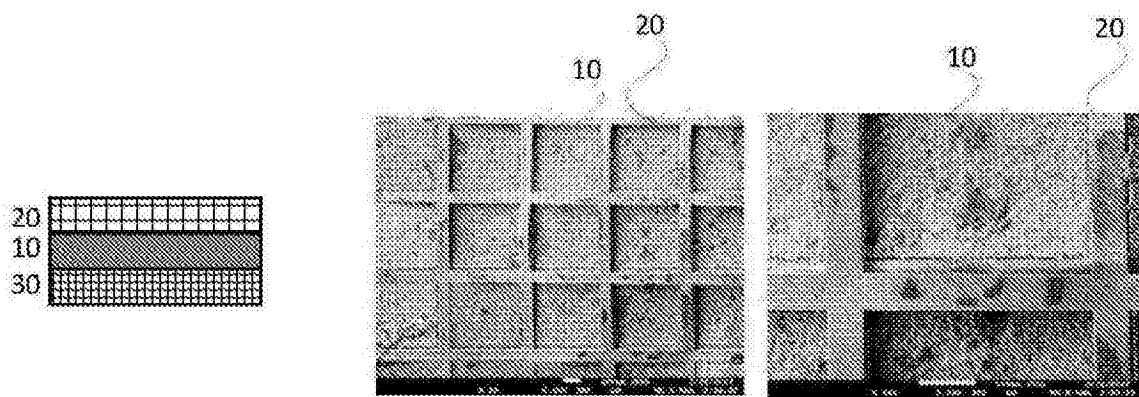


图 4(a)

图 4(b)

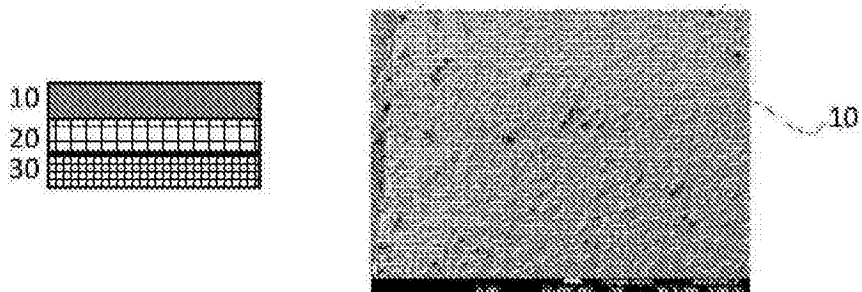


图5

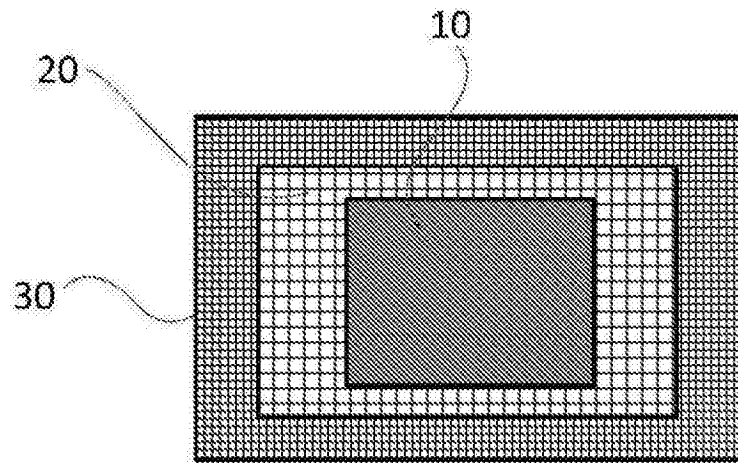


图6

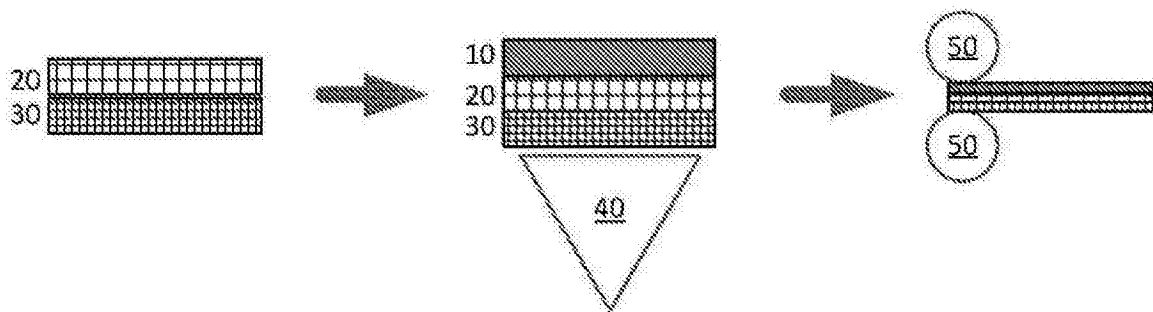


图7

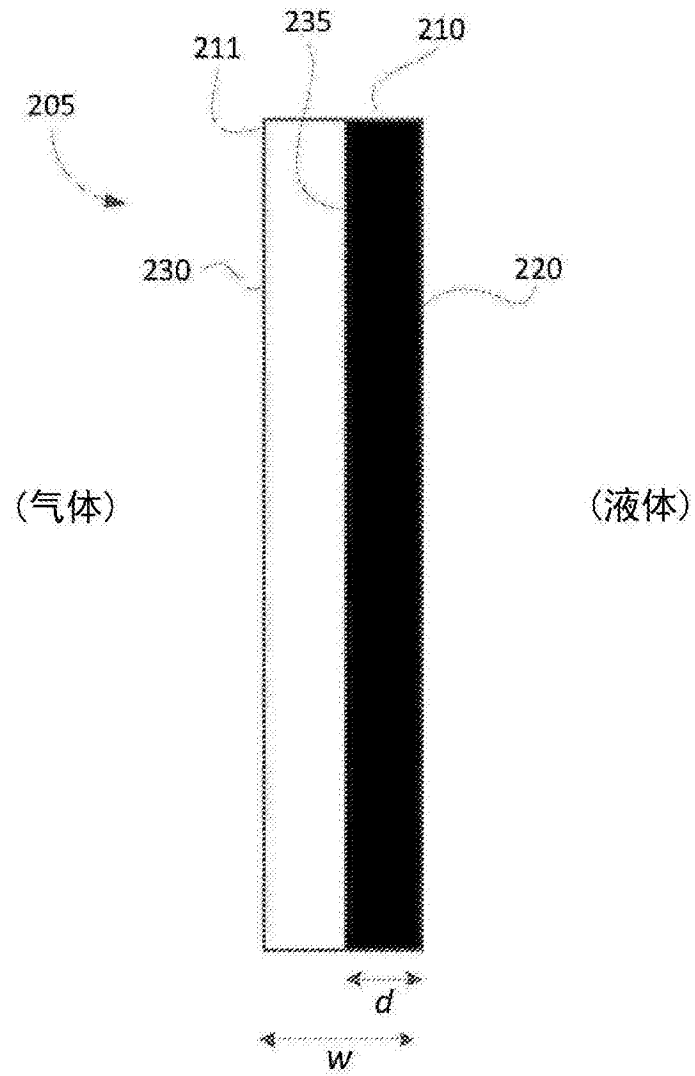


图8

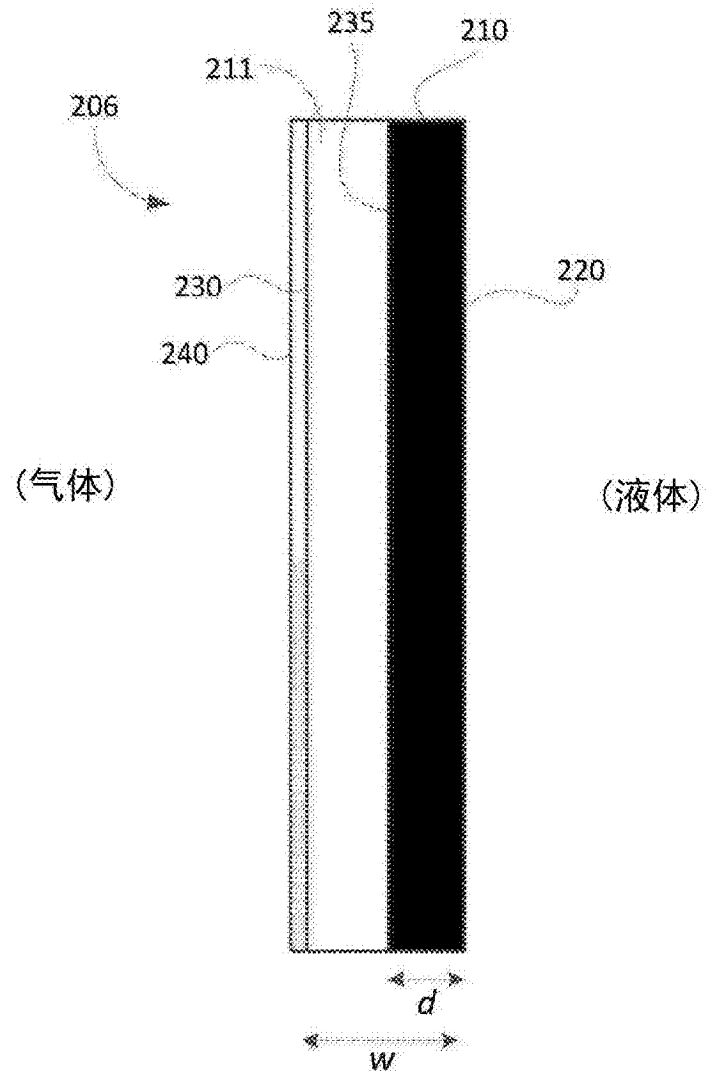


图9

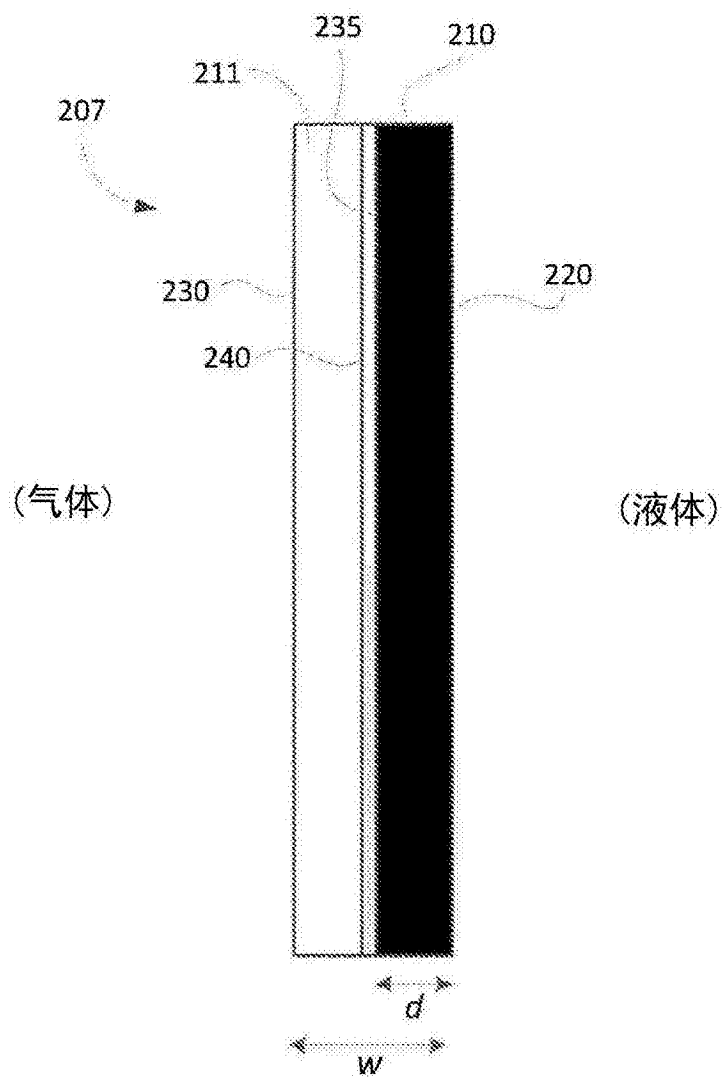


图 10

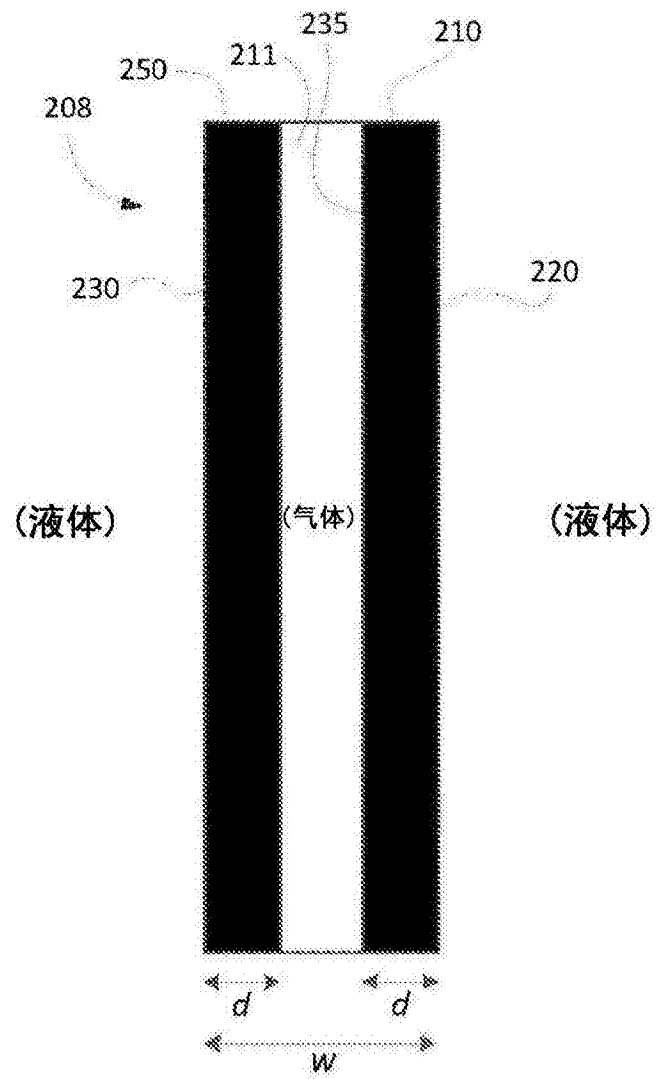


图11

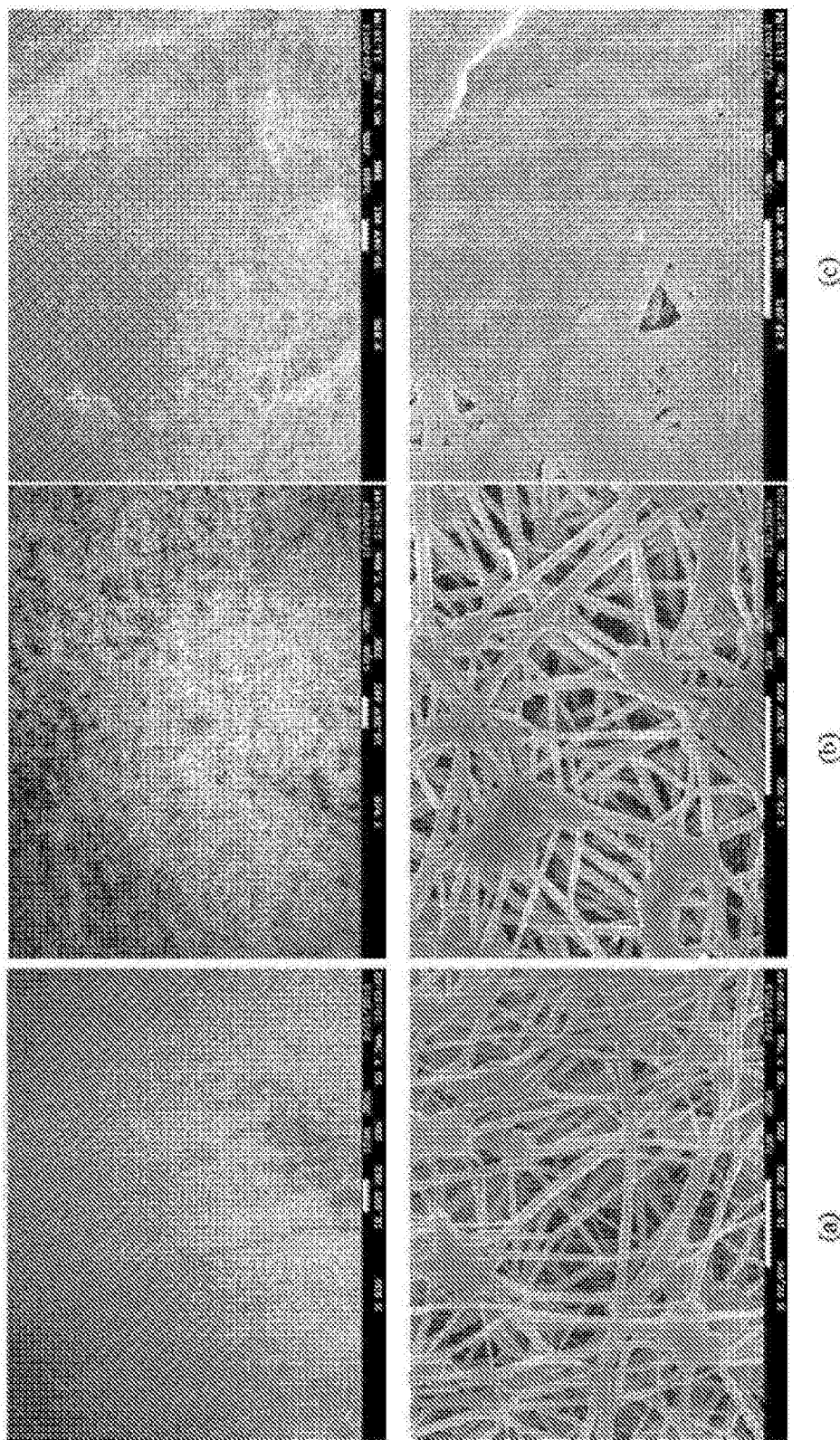


图12

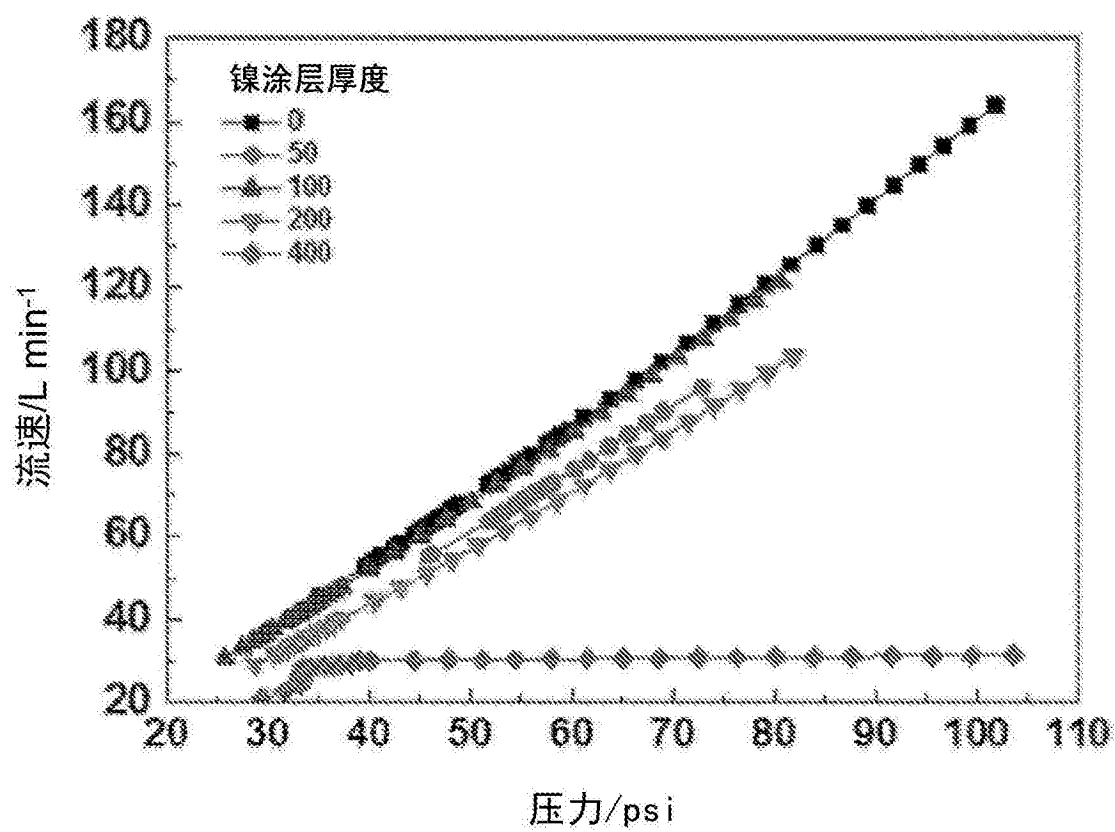


图14

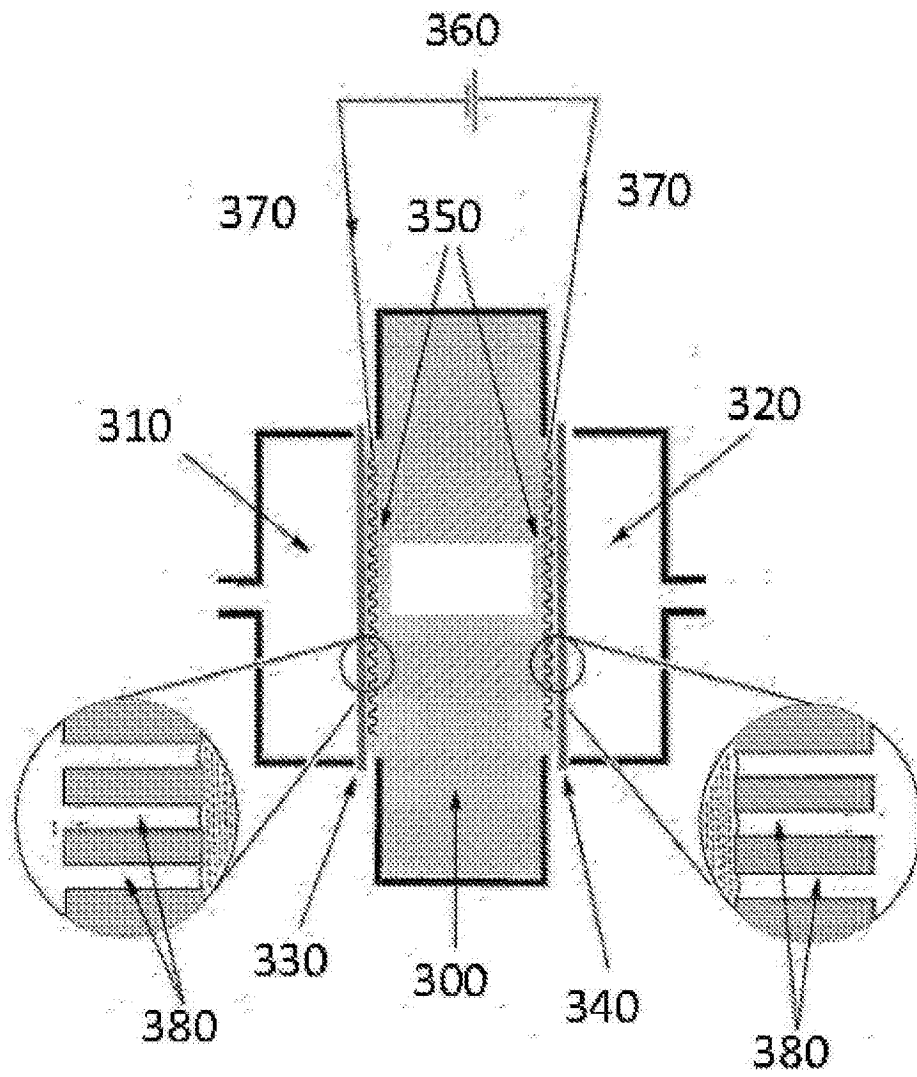


图15

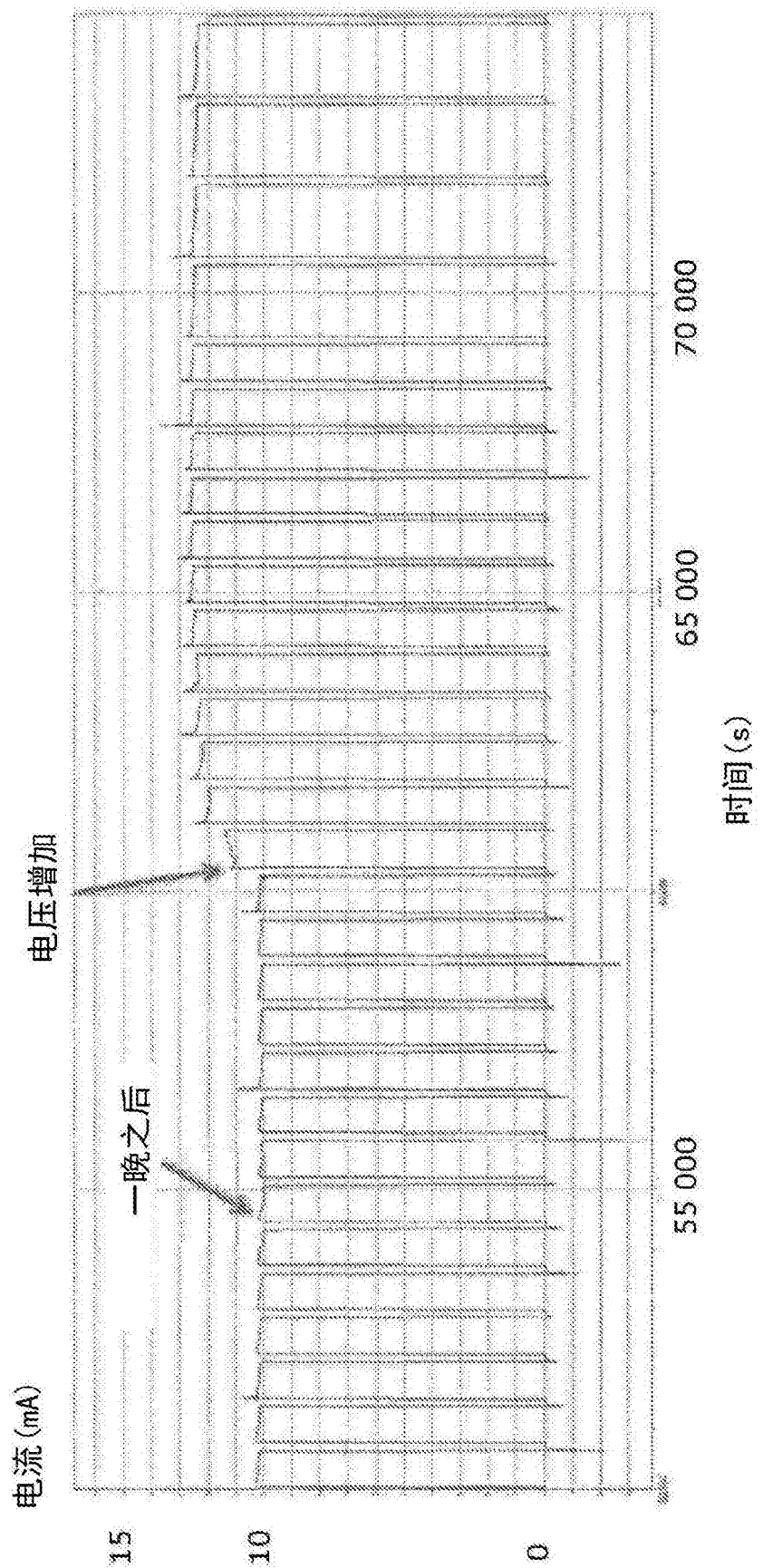


图16

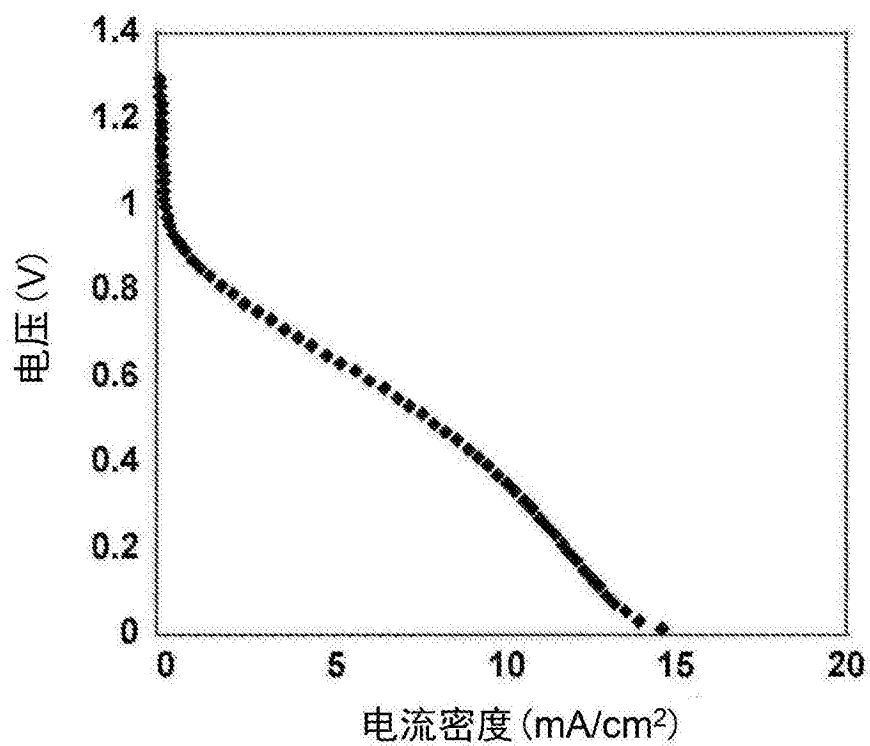


图17

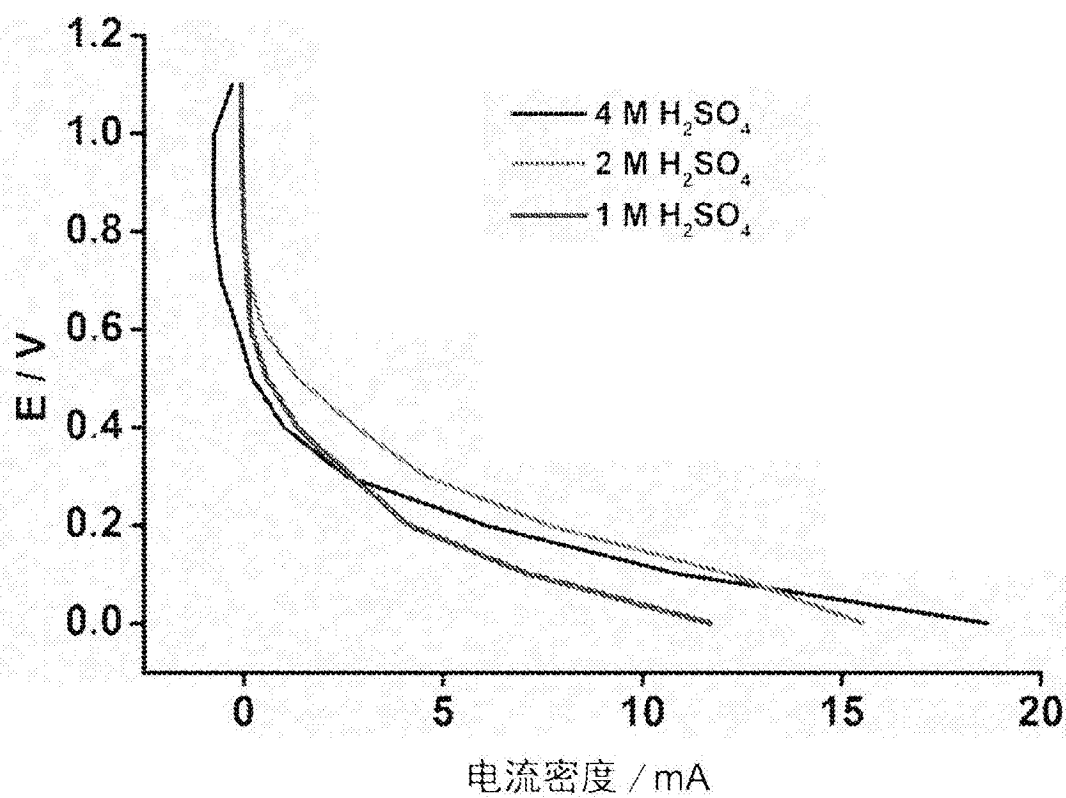


图18

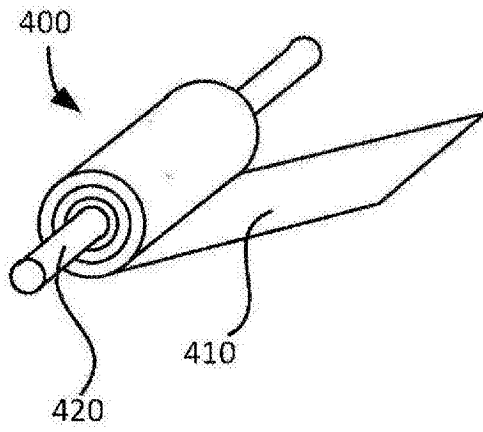


图19

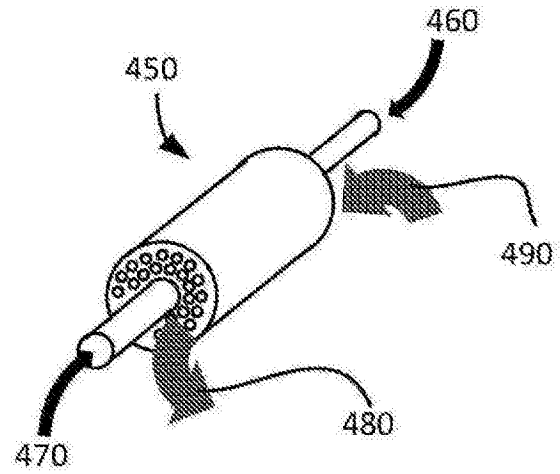


图20