



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104662203 B

(45)授权公告日 2018.06.05

(21)申请号 201380049786.X

(22)申请日 2013.10.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104662203 A

(43)申请公布日 2015.05.27

(30)优先权数据
MI2012A001736 2012.10.16 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.03.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/071534 2013.10.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/060417 EN 2014.04.24

(73)专利权人 德诺拉工业有限公司
地址 意大利米兰

(72)发明人 L·拉科佩蒂 A·L·安托齐

(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 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.
G25B 11/03(2006.01)
G25B 1/10(2006.01)
G25B 9/10(2006.01)
H01M 4/86(2006.01)

(56)对比文件
CN 1083130 A,1994.03.02,
US 2008/0264780 A1,2008.10.30,
CN 1585836 A,2005.02.23,全文.
US 2010/0288647 A1,2010.11.18,
CN 1854063 A,2006.11.01,全文.
US 4732660 A,1988.03.22,全文.

审查员 李淑娟

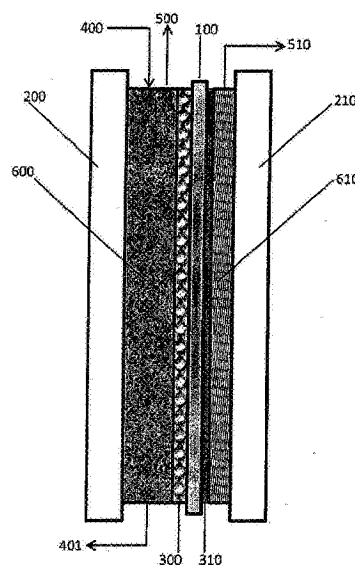
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

碱溶液的电解槽

(57)摘要

本发明涉及碱溶液的电解槽,该电解槽通过离子交换隔膜分隔成碱性电解质在其中循环的阳极隔室和由气体室组成的阴极隔室;该阴极隔室包含气体扩散阴极,在该气体扩散阴极内部,来自阳极隔室的电解质膜渗滤。



1. 用于电解碱溶液的槽,该槽通过阳离子交换隔膜分隔成阳极隔室和阴极隔室,所述阳极隔室由通过阳极壁和所述隔膜划界并且用浓度为10重量%至45重量%的苛性钠水溶液组成的碱性电解质充满的液体室组成,所述阳极隔室包含适于析氧的阳极,并包含用于进料碱性电解质和用于排出所述碱性电解质的装置,所述阴极隔室由通过阴极壁和所述隔膜划界的气体室组成,所述阴极隔室包含通过任选含铂的催化活化层与所述隔膜紧密接触的气体扩散阴极,所述气体扩散阴极适于来自阳极隔室的电解质膜的渗滤。

2. 根据权利要求1所述的槽,其中所述气体扩散阴极的所述催化活化层是适于所述电解质膜渗滤的亲水性层。

3. 根据前述权利要求中任一项所述的槽,其中所述气体扩散阴极进一步包含适于促进氢向阴极气体室中释放的外部疏水性层。

4. 根据权利要求1所述的槽,其中所述阳离子交换隔膜是非增强的单层磺酸系隔膜。

5. 根据权利要求1所述的槽,其中通过集流体使所述气体扩散阴极与所述阴极壁处于电接触,该集流体由多孔金属结构组成,任选镍泡沫或钢泡沫。

6. 根据权利要求1所述的槽,其中通过集流体使所述适于析氧的阳极与所述阳极壁处于电接触,该集流体由多孔金属结构组成,任选镍泡沫或钢泡沫或镍垫或钢垫。

7. 根据权利要求1所述的槽,其中所述适于析氧的阳极由镍网或钢网或膨胀片材或穿孔片材制成的基材组成,任选用催化性涂层活化,且所述适于析氧的阳极与所述隔膜直接接触。

8. 碱溶液的电解池,由模块化布置的根据前述权利要求中任一项所述的槽组成,这些槽根据双极或单极配置通过所述阳极壁和阴极壁电连接。

9. 在根据权利要求1至7中任一项所述的槽中电解的方法,包括下列同时或顺序的步骤:

- 将由浓度为10重量%至45重量%的苛性钠水溶液组成的电解质进料到所述阳极隔室中,在所述气体扩散阴极内部渗滤电解质膜;

- 将所述阴极隔室连接到电源装置的负极和将所述阳极隔室连接到电源装置的正极,随后供应直流电流;

- 在所述电解质膜中阴极析氢,并从所述阴极隔室中排出所述氢;

- 在所述阳极表面上析氧;

- 从所述阳极隔室移出含有溶解的氧的排放电解质。

碱溶液的电解槽

发明领域

[0001] 本发明涉及一种电化学槽 (cell), 特别是指阴极制备氢和阳极制备氧的苛性钠或苛性钾电解槽。

[0002] 发明背景

[0003] 通过电解水溶液制备氢和氧在本领域广为人知。过去采用基于电解酸性或碱性溶液的技术, 后者在很大程度上是优选的, 因为电解质的侵蚀性较低, 允许较广泛地选择用于其制造的金属性材料。自七十年代起, 在大气压下在通过半透膜片分隔的槽中以工业规模实施碱溶液例如苛性钠或苛性钾的电解。如公知的那样, 通常使用的膜片在工艺条件方面存在严重的限制, 不适于在安全条件下的加压操作, 并且不适于高电流密度操作 (例如高于 $3\text{kA}/\text{m}^2$)。此外, 为了简化该工艺, 阴极隔室出口处的电解质 (其 pH 在阴极反应的作用下会倾向于提高) 在再循环到槽中之前必须与阳极隔室出口处的电解质 (其 pH 相反地倾向于降低) 混合。虽然在结束混合时量有限, 但是氢和氧溶解在这两个出口流中, 由此降低了最终产品的浓度: 从商业角度看, 这被认为对产品氢尤为关键。

[0004] 在克服此类限制的尝试中, 基于使用在两个面上适当催化的离子交换隔膜以分隔由气体室组成的两个隔室, 在稍晚的时间开发了能够电解纯水的称为“PEM”或“SPE” (分别为“质子交换隔膜”或“固体聚合物电解质”) 的一代电解槽; 离子交换隔膜事实上能够承受几巴的压力差, 并可以在高得多的电流密度下操作, 该电流密度在极端情况下可以达到约 $25\text{kA}/\text{m}^2$ 的值。然而 PEM/SPE 槽仍然呈现一些重要的缺陷, 尤其是与在不存在能够补偿构造公差和维持局部电连续性的高导电性电解质的情况下设计大尺寸槽方面的困难相关的缺陷。为此, 通常认为, 对此类技术能够安装的最大功率为几千瓦量级。

[0005] 由此确定需要提供用于制备氢与氧的电解技术, 该技术克服了现有技术的限制, 并结合了产品的高纯度与在高电流密度下以大规模运行的能力。

[0006] 发明概述

[0007] 在所附权利要求书中阐明了本发明的各个方面。

[0008] 在一方面, 本发明涉及用于电解碱溶液的槽, 该槽通过离子交换隔膜分隔成阳极隔室与阴极隔室, 该阳极隔室由通过阳极壁和该隔膜划界的进料有碱性电解质 (通常为苛性钠或苛性钾) 的液体室组成, 并含有适于析氧的阳极; 该阴极隔室由通过阴极壁和该隔膜划界的气体室组成, 并含有气体扩散阴极, 该气体扩散阴极通过用析氢用的催化剂活化的优选亲水性层与该隔膜紧密接触。在该气体扩散阴极内部, 来自阳极隔室的电解质膜渗滤。在本上下文中, 术语液体室用于指示基本上充满液相的电解质的隔室, 术语气体室指示基本上充满气体 (即通过该反应产生的氢) 的隔室, 其中液相仅以由液体室渗透穿过该隔膜并沿着阴极结构渗滤的薄电解质膜形式存在, 或至多以在气相内部的分离的液滴形式存在。气体扩散阴极在本文中指的是这样的电极, 其提供有多孔层, 适于气体传输, 通常由碳布或金属布、烧结金属、碳纸和类似物为原料获得, 通常提供一个或多个由金属或碳粉末与聚合物粘合剂的混合物组成的扩散层 (任选烧结过); 可以适当地催化此类层或其部分。通常用气态反应物进料这种类型的电极, 例如以在燃料电池中或在去极化电解槽中实现氧还原

或氢氧化,但是在本发明的上下文中观察到可以如何获得进料有碱性电解质的气体扩散电极的优异运行以实现阴极析氢。通过至少一个具有充分亲水性特性的扩散层的存在来确保在该气体扩散阴极内部的电解质膜的有效渗透。可以如本领域已知的那样通过作用于亲水性组分(例如碳质或金属粉末)对疏水性组分(例如聚合物粘合剂)的比例来调节扩散层的亲水性或疏水性程度;适当选择不同的碳粉末也可用于调节电极层的亲水性。在根据本发明的槽中,通过仅在阳极隔室中的合适的进料和排放装置使电解质循环,在该阳极隔室内存在用于电解析氧的阳极,该阳极通常由涂覆有含催化剂膜的镍基材组成,该催化剂基于金属氧化物,例如涉及尖晶石或钙钛矿族。该阴极隔室不参与液相电解质的循环。使液体电解质仅在一个隔室中循环的优点在于不需要在槽出口处重新混合阴极电解质与阳极电解质以调节pH,这对气态产物的纯度具有重要的影响,此外还显著简化了槽与系统工程。进一步的优点是作为整个电解过程,可以通过结合不会引起任何特定腐蚀问题的碱性电解质与阳离子交换隔膜来实现水的电解,在两个隔室中均具有电解质循环的现有技术的槽的情况下该水的电解从系统的角度来看导致过于复杂。使用阳离子交换隔膜作为分隔体(在电解碱性溶液方面绝对非典型)甚至在加压条件下也引起进一步提高的气体分离,从而允许以一个隔室与另一个隔室之间显著的压力差运行,这有助于优化整体效率。如将对本领域技术人员显而易见的那样,在对单一隔室中液体电解质循环的系统工程的积极效果中还可以提及基本消除了阴极侧上的杂散电流(离开的氢基本上与液相分离,液相以不连续方式排出)和简化的热调节(其可通过单独对阳极电解质温度作用而进行)。另一方面,根据本发明的槽相对于PEM/SPE型槽还呈现无可置疑的优点,因为高度导电的液体电解质的存在允许以较不严格的构造公差运行,从而补偿了其中局部电接触为更加关键的区域。

[0009] 在一个实施方案中,该气体扩散阴极提供有与该隔膜直接接触的催化亲水性层,和适于有助于气态产物释放的外部疏水性层。这可以具有以下优点:改进传质现象、允许液体电解质容易地到达催化位点和向气体提供优先的出口路径,同时使电解质液滴向气体室内部的泄漏最小化。该疏水性层还可以是非催化的。在一个实施方案中,用含铂催化剂至少在亲水性层中活化该气体扩散阴极。在活性和稳定性方面,铂特别适于从碱溶液中的阴极析氢;作为替代,可以使用基于其它元素如钯、铑或铱的催化剂。

[0010] 在一个实施方案中,该离子交换隔膜是通常用于燃料电池应用的非增强的单层磺酸系隔膜类型。发明人观察到,甚至具有降低厚度的非增强隔膜,只要它们通过适当的机械设计得到充分的支撑,即使在使用碱性电解质运行时在所示工艺条件下也显示出高性能。这具有允许使用如下隔膜类型并导致明显更高的槽电压的优点,该隔膜类型相对于装有内部加强件的单层磺酸系隔膜(通常为具有碱性电解质的工业应用)的特征在于降低的欧姆电压降和相对适中的成本。与有时用于工业应用中的阴离子交换隔膜相比,观察到类似的优点,附加的益处是高得多的电效率和在阴极电解质与阳极电解质的分离方面更好的性质,并对产物氢的纯度具有明显影响。

[0011] 在一个实施方案中,通过集流体使该阴极与该阴极壁处于电接触,该集流体由多孔金属结构组成,任选镍泡沫或钢泡沫。这可具有通过沿着整个阴极表面密集分布的点建立电接触的优点,当获自碳质基材时该阴极可具有相当低的表观导电率,支撑电解质的存在没有充分补偿此类导电性的缺乏;同时,这种类型的集流元件可以以降低的机械负荷保证同样分布良好的机械支撑,从而有助于甚至在两个槽隔室之间增压不同的条件下保护该

离子交换隔膜。

[0012] 在一个实施方案中,用于析氧的阳极由镍网或钢网或膨胀片材或穿孔片材制成的基材组成,任选用催化性涂层活化。镍和钢是通常用于工业隔膜电解池的阴极隔室的材料;根据本发明的槽设计可制得的电解质组合物的特定条件允许它们还用于该阳极隔室,从而简化了槽结构。在一个实施方案中,将用于析氧的阳极置于与该隔膜直接接触,以便消除与阳极至膜间隙内的电解质相关的欧姆电压降。

[0013] 在一个实施方案中,还通过集流体使用于析氧的阳极与相关阳极壁处于电接触,该集流体由多孔金属结构组成,任选镍泡沫或钢泡沫(类似于对于阴极侧所公开的集流体),从而进一步有助于隔膜/阴极包的优化机械支撑。阳极集流体的尺寸可以不同于阴极集流体,尤其在孔隙率和接触点密度方面,因为一方面可以通过更开放和可渗透的结构有利于液体电解质的循环,另一方面此类电解质的存在和该电极的金属属性减少了以极其密集的方式分布该电接触的需求。上述集流体的优化尺寸可以允许将该阳极置于与该隔膜直接接触,从而充分支撑后者,同时基本上限制使该隔膜穿孔或以其它方式(例如通过磨损)破坏该隔膜的风险。

[0014] 在另一方面,本发明涉及碱性溶液的电解池,其由模块化布置的如上所述的槽组成,这些槽根据双极或单极配置通过阳极壁和阴极壁电连接,该双极或单极配置是串联或并联的。

[0015] 在另一方面,本发明涉及电解方法,包括将碱金属氢氧化物溶液例如苛性钠或苛性钾组成的电解质进料到如上文所述的槽的阳极隔室,在相应阴极的亲水性层内部渗滤电解质膜;通过将阴极隔室连接到整流器或其它直流电源的负极和将阳极隔室连接到整流器或其它直流电源的正极来供应直流电流;从阳极隔室移出含有溶解的氧的排放电解质,并移出预分离气体形式的在电解质渗滤膜上产生的氢。

[0016] 在一个实施方案中,该工艺电解质由浓度为10重量%至45重量%、更优选15重量%至35重量%的苛性钠水溶液组成。这可具有优点:实现了优化的工艺效率,同时充分保持了离子交换隔膜完整性。

[0017] 现在将参照附图描述例示本发明的一些实施方式,其唯一的目的在于相对于本发明的所述特定实施方式说明不同元件的相互布置;特别地,这些元件不一定按比例绘制。

[0018] 附图概述

[0019] 图1显示了根据本发明的电解槽的侧面剖视图。

[0020] 附图详述

[0021] 图1显示了电解槽的侧面剖视图,该电解槽通过离子交换隔膜100分为阳极隔室和阴极隔室;该阳极隔室由通过阳极壁200在相对于隔膜100的一侧划界的液体室组成;在该阳极隔室内部,存在与隔膜100直接接触或最多间隔几毫米的数量级的极小预定间隙的阳极300,该阳极300由网或其它多孔金属结构制成的基材组成。通过由多孔金属结构例如镍泡沫或钢泡沫或镍垫或钢垫组成的阳极集流体600来实现阳极300与相应的阳极壁200之间的电接触。该阳极隔室装有工艺电解质例如苛性钠或苛性钾的进料装置400和排出装置401。该图显示电解质由顶部进料并由底部排出,但是也可以通过自底向上进料该电解质来运行该槽。在阳极隔室处,产生氧500,并且其以电解质相中的气泡形式排出。该阴极隔室由通过阴极壁210在相对于隔膜100的一侧划界的气体室组成;例如通过热压或其它已知技

术,布置气体扩散阴极310与隔膜100紧密接触。通过由多孔金属结构(优选镍泡沫或钢泡沫)组成的阴极集流体610来实现气体扩散阴极310与阴极壁210之间的电接触。该阴极隔室不具有用于电解质循环的装置;阴极产物由氢510组成,其在气体扩散阴极310中析出,并因此与液相预分离排出。液相随后依次以小的不连续流(未显示)形式从阴极隔室的底部排出。所示的槽还包含衬垫系统(未显示)和紧固装置,例如沿着阳极壁与阴极壁周边分布的连接杆(未显示)。本领域技术人员将清楚如上文所述的槽如何适于用作电解池的模块化元件。例如,根据本领域中广泛已知的压滤式设计(filter-press design),可以通过装配这些槽使得各中间槽壁同时充当一个槽的阳极壁与相邻槽的阴极壁来获得由电串联连接的槽的堆叠体组成的双极配置的电解池。

[0022] 包括下列实施例以证明本发明的特定实施方案,其实用性已经在很大程度上在所要求保护的数值范围内得到验证。本领域技术人员应当理解,下面的实施例中公开的组成与技术代表由发明人发现在本发明的实践中功能良好的组成与技术;然而,鉴于本公开内容,本领域技术人员应理解可以在公开的具体实施方案中进行许多改变并仍获得类似或相同的结果,而不脱离本发明的范围。

实施例

[0023] 组装两个电解池,一个电解池由八个图中所示类型的槽组成,另一个电解池由四个槽组成,这些槽具有 63cm^2 的电极面积,以电串联进行手工连接和以压滤式双极配置进行组装。由镍片材获得划分不同槽隔室的壁。使用具有2mm的未压实厚度的四层交错层叠的线制成的镍垫作为阳极集流体,使用1mm厚的镍泡沫作为阴极集流体。阳极由镍网制成,用含有钨、钴和镍的氧化物的混合物的催化剂薄层活化,并与该隔膜紧密接触而进行组装。该气体扩散阴极由用亲水性层活化的碳布制成,该亲水性层由20重量%的支撑在高表面积炭黑上的铂基催化剂构成,用来自DuPont的Nafion[®]磺化全氟离聚物分散体浸透,通过喷雾以 $0.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的总Pt负载沉积在该碳布上。在相对于该隔膜的亲水性层一侧上,还通过喷雾沉积疏水性层,该疏水性层由重量比1:1的低表面积炭黑和PTFE的混合物获得。将该气体扩散阴极叠置到由DuPont制造的单层磺酸系Nafion[®]隔膜上,并在槽紧固的作用下冷压。为了更快地达到平衡条件,发明人还验证了在槽组装前热压该阴极与隔膜的可能性。

[0024] 在两个3000小时的测试活动中运行电解池,一个对苛性钾,另一个对苛性钠,改变电解质浓度(最高45重量%的碱)、电流密度(最高 $9.5\text{kA}/\text{m}^2$)和阴极压力(1至2巴绝对压力)。在所有测试中,产生具有与采用PEM/SPE纯水电解池可获得的纯度可比的纯度的氢。在大气压和适中电解质浓度下槽电压方面的性能也完全符合期望:例如通过在大气条件下用20%的苛性钠运行,在 $9.5\text{kA}/\text{m}^2$ 下获得1.95V的稳定电压。

[0025] 对比例

[0026] 类似于上述实施例之一组装四槽电解池,除了用与该隔膜紧密接触而装配的用 $5\text{g}/\text{m}^2$ 的铂电镀层活化的镍网替代该气体扩散阴极。重复在先实施例的测试活动,仅在大气压下运行,因为具有与隔膜的两个面接触的两个金属网的槽的加压被认为对该隔膜的完整性太过危险。通过对20%的苛性钠进行运行,在 $9.5\text{kA}/\text{m}^2$ 下获得2.34V的稳定电压。

[0027] 前面的描述不应视为限制本发明,其可以根据不同实施方案得到使用而不脱离其

范围,并且其范围仅由所附权利要求书限定。

[0028] 贯穿本申请的说明书与权利要求书,术语“包含(comprise)”及其变体例如“包括(comprising)”和“含有(comprises)”并非意在排除其它元件、组分或附加工艺步骤的存在。

[0029] 文献、法案、材料、装置、制品等等的讨论仅出于提供本发明的背景的目的而包括在本申请文件中。并非建议或表示任何或全部的这些内容形成现有技术基础的一部分或是在本申请各权利要求的优先权日之前本发明相关领域中的普通公知常识。

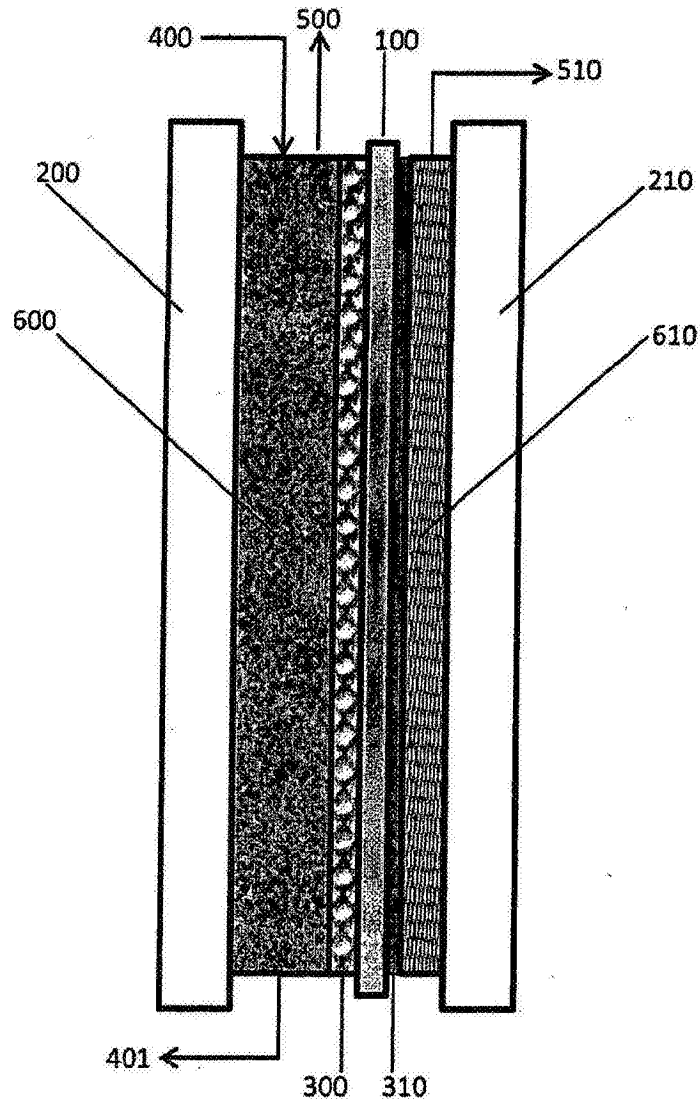


图1