



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 106571471 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(21)申请号 201610887568.9

(22)申请日 2013.06.11

(30)优先权数据

2012902441 2012.06.12 AU

2013900493 2013.02.15 AU

(62)分案原申请数据

201380040696.4 2013.06.11

(71)申请人 莫拿什大学

地址 澳大利亚维多利亚

(72)发明人 B·温莎-杨森 D·麦克法兰

O·温莎-杨森

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 徐鑫

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 12/06(2006.01)

H01M 12/08(2006.01)

G25B 1/06(2006.01)

G25B 11/03(2006.01)

H01M 8/0232(2016.01)

H01M 8/0234(2016.01)

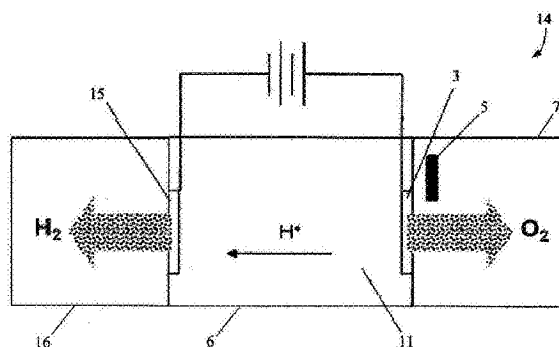
权利要求书2页 说明书20页 附图8页

(54)发明名称

透气性电极和制造方法

(57)摘要

本发明涉及透气性电极和制造方法。一种透气性或可透气电极及其制造方法。在一个实施例中,提供了一种具有包含多孔材料的电极的电解池,其中在电极处产生的气体通过多孔材料扩散出电池。运行过程中于至少一个电极处产生气体且无明显气泡形成。在另一个实施例中,提供了一种具有多孔导电材料的电极,并在多孔导电材料的一侧施涂了疏水层或涂层。可在另一侧施涂催化剂。该透气性或可透气电极可用于电解池、电化学电池、电池组和/或燃料电池。电极处产生的气体经由电极的至少一部分扩散出电池,从而在电极处从反应中分离气体。



1. 一种透气性电极,其包含:
多孔导电材料;以及
疏水层。
2. 如权利要求1所述的透气性电极,所述疏水层是所述多孔导电材料的第一侧的至少一部分上的涂层。
3. 如权利要求1或2所述的透气性电极,其包括施涂在所述多孔导电材料的至少一部分上的催化剂。
4. 如权利要求3所述的透气性电极,所述催化剂施涂于所述多孔导电材料的第二侧的至少一部分上。
5. 如权利要求1-4中任一项所述的透气性电极,所述多孔导电材料是透气性的且不可透过电解质的。
6. 如权利要求4所述的透气性电极,所述疏水层不覆盖或铺叠于所述多孔导电材料的第二侧。
7. 如权利要求1-6中任一项所述的透气性电极,所述多孔导电材料至少部分地由选自下组的材料形成:导电碳、碳纤维、无纺碳纤维、碳纳米管毡、石墨烯和碳纳米管。
8. 如权利要求1-6中任一项所述的透气性电极,所述多孔导电材料至少部分地由选自Ni、Ti、Cr、Cu、Au或Ag的材料形成。
9. 如权利要求1-8中任一项所述的透气性电极,所述多孔导电材料是纺织或无纺网状物、网格、网、方格或网络。
10. 如权利要求1-8中任一项所述的透气性电极,所述多孔导电材料可由涂覆在纤维、股线或织物上的导电材料形成,经涂覆的纤维、股线或织物随后通过纺织形成所述多孔导电材料。
11. 如权利要求1-10中任一项所述的透气性电极,所述多孔导电材料的电阻小于 $3\ \Omega/\text{m}^2$ 。
12. 如权利要求1-11中任一项所述的透气性电极,所述多孔导电材料的孔径小于 $50\ \mu\text{m}$ 。
13. 如权利要求1-12中任一项所述的透气性电极,所述疏水层是聚合物材料。
14. 如权利要求1-13中任一项所述的透气性电极,所述疏水层由至少一种氟化烃类前体形成。
15. 如权利要求1-14中任一项所述的透气性电极,所述疏水层是聚全氟(甲基萘烷)。
16. 如权利要求3所述的透气性电极,所述透气性电极是“疏水涂层”-“多孔导电材料”-“催化剂”组合,其选自聚(全氟(甲基萘烷))-碳纤维-聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)、聚(全氟(甲基萘烷))-铜-铂、聚(全氟(甲基萘烷))-镍和聚(全氟(甲基萘烷))-镍-铂。
17. 一种制造透气性电极的方法,所述方法包括以下步骤:
提供多孔导电材料;以及
将疏水层与所述多孔导电材料相连。
18. 如权利要求17所述的方法,其中将所述疏水层作为涂层施涂于所述多孔导电材料的第一侧的至少一部分上。
19. 如权利要求17或18所述的方法,所述方法还包括下述步骤:预处理所述多孔导电材料表面,以在连接所述疏水层前去除氧化物。

20. 如权利要求17-19中任一项所述的方法,所述方法还包括将催化剂施涂至所述多孔导电材料的第二侧的至少一部分上的步骤。

21. 如权利要求20所述的方法,所述疏水层不覆盖或铺叠于所述多孔导电材料的第二侧。

22. 一种电解池,其包含:

至少一个透气性电极,其包含多孔导电材料和与所述多孔导电材料的第一侧的至少一部分相连的疏水层;以及

电解质;

其中所述多孔导电材料的第一侧背朝电解质,且在运行过程中气体产生于所述至少一个透气性电极处而无明显气泡形成,且所述气体经由所述至少一个透气性电极扩散出所述电池。

23. 运行过程中用于还原 N_2 、 $2NO_2^-$ 或 CO_2 或者氧化卤素、 H_2O_2 或 NO_2^- 的权利要求22所述的电解池。

24. 用于电池组或燃料电池的权利要求22所述的电解池。

25. 如权利要求22所述的电解池,所述电解池是水分解电池且所述电解质至少部分是水。

26. 如权利要求25所述的电解池,所述至少一个透气性电极是阴极,且在运行过程中所述阴极处产生 H_2 气体并经由所述多孔导电材料扩散出所述电池而无明显气泡形成。

27. 如权利要求25所述的电解池,所述至少一个透气性电极是阳极,且在运行过程中所述阳极处产生 O_2 气体并经由所述多孔导电材料扩散出所述电池而无明显气泡形成。

28. 如权利要求22-27中任一项所述的使用电解池的方法,所述方法包括以下步骤:

将所述至少一个透气性电极浸没在所述电解质中;以及

使电流透过所述至少一个透气性电极。

透气性电极和制造方法

[0001] 本发明专利申请是国际申请号为PCT/AU2013/000616,国际申请日为2013年6月11日,进入中国国家阶段的申请号为201380040696.4,发明名称为“透气性电极和制造方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及电化学领域,尤其是电极和电解反应。在特定的实施方式中,本发明的各实施方式涉及电极、电池组、燃料电池、电化学电池和/或其他相关的电池类型或结构。特定的示例性应用包括金属-空气电池组(特别是可逆金属-空气电池组)、流体-空气电池组、使用可逆空气电极的电池组系统(特别是可逆聚合物-空气电池组)、水分解装置或电池和生成气体或气体合成装置或电池。在其他实施例中,本发明涉及用于在电解反应(包括例如水分解)中分离气体的装置和方法。在其他实施例中,本发明涉及制造电极和/或结合有该电极的电化学电池的方法。

[0003] 背景

[0004] 仅作为举例,考虑特定的电解反应,水分解的总反应 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$ 生成 O_2 和 H_2 气体作为终产物。水分解是产生高纯度氢气的最简单的方法之一。虽然水电解的电流效率在50-70%的范围内,但通过该方法生产的氢气的电流成本在约\$20-30/GJ的范围内(假定\$0.05/kWh),与之相比的是通过天然气重整和煤炭气化所生产氢气的约\$6-12/GJ。

[0005] 对于水分解和许多其他反应,需要保持分离气体以用于之后的单个用途并避免产生爆炸性气体混合物。存在若干种方法用于设计能够在电解期间使两种或多种气体保持分离的装置,例如使用膜来分离电极隔室或腔室。这还可最小化溶解的气体的交叉,所述气体来自一个电极并在另一个电极处待回收。

[0006] 虽然可以分离气体,但使用这些技术会出现新的问题,例如成本、机械特性、通过膜的阻力高以及在水分解时需要使用超纯水以进行适当运行。

[0007] 作为另一个示例,也可考虑使用 OH^- 传导膜的碱性零间隙电解槽(alkaline zero gap electrolyser)。在传统的碱性电解槽中,隔膜是唯一的分隔器,此时电极和分隔器之内和之间形成的气泡是传输阻力的主要原因。已作出了许多关于气泡管理的建议,例如使用电解质的机械循环和使用(稳定的)添加剂来降低电解质的表面张力,使得气泡能够容易地离开系统。

[0008] 例如,对于水分解,析氧反应的特征之一是电极处溶解的氧气浓度必须达到足以成核和形成小的高压气泡的水平。根据拉普拉斯(Laplace)方程: $P = 2\gamma / r$,其中P是气泡内的压力、 γ 是表面张力且r是气泡半径,靠近电极表面的半径为 $0.1\mu\text{m}$ 的 O_2 气泡在 25°C 下需要具有14atm的压力。所需浓度不仅在电极处产生超电势,而且表现出非常具有反应性的环境,该环境对于水分解以及其他电解反应的许多催化剂的长期稳定性带来挑战。

[0009] 报告描述了用于提高电池效率的努力,例如对于水分解:通过加入牺牲剂或共催化剂,对催化剂的晶体结构和形态和比表面积进行修饰。同样,已试图在平面微制造装置中使用不同的电解质流动流来分离气体,但装置效率并不高。

[0010] 对于在气泡形成前从电池中去除气体(如 O_2 和 H_2),尚未合适或充分地予以改善。燃料电池中使用的传统气体扩散电极(GDE)类型具有持续形成 O_2 气泡的趋势,例如在作为水分解装置运行时。此外,这些电极在水氧化(WO)条件下不稳定,其中在水氧化涉及的电势下碳被迅速氧化。

[0011] 在说明书中对任何在先出版物(或由此得到的资料)或任何已知事物的参考不作为并且不应被看作承认或认可或以任何形式提示在先出版物(或由此得到的资料)或任何已知事物形成本说明书涉及领域中的公知普通常识的一部分。应理解,本说明书中关于文件、装置、行为或知识的任何讨论都旨在解释本发明的内容。

[0012] 概述

[0013] 提供本概述是为了以简化的形式介绍将在以下实施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的主题的关键特征或必要特征,也不旨在用于限制所要求保护的主题的范围。

[0014] 在一个形式中,提供了一种利用包括某种材料的电极的装置、方法和/或工艺,所述电极可以是一种类型的膜或阻挡层,用于直接分离电解质溶液中逸出或产生的气体。优选地,其提高了用于气体生产或合成的电解反应的效率。

[0015] 在另一个形式中,提供了一种透气性(gas permeable)或可透气(breathable)电极,例如用于电解池、电化学电池、电池组和/或燃料电池。在其他形式中,提供了一种生产电极和/或结合有该电极的电池或电池组的方法。

[0016] 在其他形式中,提供了一种包括至少一个多孔电极的电池或电池组,例如具有改进的经济效率的透气性(即可透气)电极,和/或一种生产多孔、透气性或可透气电极的改良方法。

[0017] 关于多孔、透气性或可透气电极,其指至少部分电极是充分多孔或可透过的,从而允许一种或多种气体穿过或通过至少部分电极移动、转移或传输。

[0018] 关于多孔导电材料,其应被理解为表示任何形式或类型的多孔导电介质、制品、层、膜、阻挡层、基质、元件或结构或其组合。

[0019] 在特定的示例性方面,实施方式适用于金属-空气电池组,特别是可逆金属-空气电池组。在其他特定的示例性方面,实施方式适用于流体-空气电池组(flow-air battery)。在其他特定的示例性方面,实施方式适用于利用可逆空气电极特别是可逆聚合物-空气电池组的电池组系统。

[0020] 在其他特定的示例性方面,实施方式适用于产气合成(gas producing synthesis)。在其他特定的示例性方面,实施方式适用于水分解电池(cell)或装置。在另一个特定的示例性方面,提供了一种用于在电解反应(例如一氧化二氮生产、氨生产、水分解等)中直接分离气体的方法。

[0021] 可方便地在下文中描述涉及电解、电化学或燃料电池或电池组和气体合成的本发明实施方式,但应理解本发明不限于此并可被应用于广泛的其他用途。

[0022] 在一个形式中,提供了一种具有至少一个包含多孔材料的电极的电解池,其中在至少一个电极处产生的气体经由多孔材料扩散出电池。优选地,在运行过程中气体产生于至少一个电极处,且没有形成气泡或没有形成明显的气泡。

[0023] 在多个实施例中:至少一个电极处生产的超过90%的气体穿过或通过多孔材料从

电池中去除；至少一个电极处生产的超过95%的气体穿过或通过多孔材料从电池中去除；或者至少一个电极处生产的超过99%的气体穿过或通过多孔材料从电池中去除。

[0024] 在多个其他示例性方面中：所述电极材料是不可透过电解质的；产生的气体形成了平均直径小于125 μm 的气泡；；产生的气体形成了平均直径小于100 μm 的气泡；或者；产生的气体形成了平均直径小于50 μm 的气泡。

[0025] 而在多个气体示例性方面中：所述至少一个电极是阴极且在运行过程中阴极处产生的气体经由多孔材料扩散出电池，从阴极反应中分离气体而无明显气泡形成；和/或所述至少一个电极是阳极且在运行过程中阳极处产生的气体经由多孔材料扩散出电池，从阳极反应中分离气体而无明显气泡形成。

[0026] 而在多个气体示例性方面中：所述多孔材料是至少部分疏水性的；所述多孔材料包括或具有施涂在材料上或者与材料相连的薄膜层或涂层；和/或所述薄膜层或涂层是疏水性的。

[0027] 在其他特定的示例性方面中，所述薄膜层或涂层选自硅酮-含氟聚合物、聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 或其与含氟单体的共聚物、PDD-TFE (全氟-2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯与四氟乙烯)、聚氟乙烯、聚氯乙烯、尼龙8,8、尼龙9,9、聚苯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸正丁酯、聚三氟乙烯、尼龙10,10、聚丁二烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚二甲基硅氧烷、聚甲基丙烯酸叔丁酯、氟化乙烯丙烯、三十六烷、石蜡、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚异丁烯或其组合。

[0028] 而在其它示例性方面中：所述多孔材料的平均孔径小于0.5 μm ；所述多孔材料的平均孔径小于0.1 μm ；或者所述多孔材料的平均孔径小于0.05 μm 。

[0029] 在其它示例性方面中：催化剂与多孔材料相连；和/或所述催化剂选自Pt、Au、Pd、Ru、Ir、Mn、Fe、Ni、Co、NiO_x、Mn复合物、Fe复合物、MoS_x、CdS、CdSe和GaAs或其组合。

[0030] 在其他示例性方面中，所述电解池用于：气体合成、电池组、燃料电池、一氧化二氮的生产和/或氨的生产。

[0031] 在另一个形式中，提供了一种电解池，其包含：包含第一多孔材料的阴极、包含第二多孔材料的阳极、用于至少部分浸没阴极和阳极的至少一种电解质，其中在运行过程中气体产生于阴极和阳极处而无明显气泡形成且气体经由多孔材料扩散出电池。

[0032] 在另一个形式中，提供了一种使用电解池产生气体的方法，该方法包括以下步骤：提供包含第一多孔材料的阴极，提供包含第二多孔材料的阳极，将阴极和阳极至少部分浸没在至少一种电解质中，并使电流通过阳极和阴极，其中阳极处产生的气体经由第二多孔材料扩散出电池，且阴极处产生的气体经由第一多孔材料扩散出电池。

[0033] 在另一个形式中，提供了一种使用电解池产生气体的方法，该方法包括：在电极处产生气体；使气体经由电极的多孔材料扩散出电池；以及在电极处分离产生的气体而无明显气泡形成。

[0034] 在另一个形式中，提供了一种生产透气性电极的方法，该方法包括以下步骤：提供多孔导电材料，并将疏水层连接或施涂于多孔导电材料的第一侧上。该方法还包括预处理多孔导电材料表面的步骤，以在连接或施涂疏水层或涂层前去除氧化物。该方法还包括将催化剂施涂于多孔导电材料的第二侧上的步骤。优选地，应确保疏水层或涂层不覆盖或铺叠于多孔导电材料的第二侧。

[0035] 在另一个形式中,提供了一种透气性电极,其包含多孔导电材料和疏水层。

[0036] 在多个示例性方面中:所述疏水层是多孔导电材料的第一侧的至少一部分上的涂层,催化剂施涂于多孔导电材料的至少一部分上,和/或所述催化剂施涂于多孔导电材料的第二侧的至少一部分上。

[0037] 在其他示例性方面中:所述多孔导电材料是透气且不能透过电解质的,和/或所述疏水层不覆盖或铺叠于在多孔导电材料的第二侧。

[0038] 所述多孔导电材料可至少部分由以下材料形成:导电碳、碳纤维、无纺碳纤维、碳纳米管毡、石墨烯和碳纳米管。或者,所述多孔导电材料可至少部分由以下材料形成: Ni、Ti、Cr、Cu、Au或Ag。或者,所述多孔导电材料可由涂覆在纤维、股线(strand)或织物上的导电材料形成,其随后通过纺织形成多孔导电材料。

[0039] 在另一个形式中,提供了一种生产透气性电极的方法,该方法包括以下步骤:提供多孔导电材料,并使疏水层与多孔导电材料相连。在一个实施例中,所述疏水层作为涂层施涂于多孔导电材料的第一侧的至少一部分上。

[0040] 在另一个形式中,提供了一种电解池,其包含:至少一个透气性电极和电解质,所述透气性电极包含多孔导电材料和与多孔导电材料相连或者在该导电材料上提供或与该导电材料连接的疏水层;其中多孔导电材料的第一侧背朝电解质,且在运行过程中气体产生于至少一个透气性电极处且无明显气泡形成并经由至少一个透气性电极扩散出电池。

[0041] 在一个实施例中,运行过程中电解池被用于 N_2 、 $2NO_2^-$ 或 CO_2 的还原或者卤素、 H_2O_2 或 NO_2^- 的氧化。在另一个实施例中,电解池被用于电池组或燃料电池。

[0042] 在另一个实施例中,电解池是水分解电池且电解质至少部分是水。在该实施例中,至少一个透气性电极可以是阴极,且在运行过程中 H_2 气体产生于阴极处并经由多孔导电材料扩散出电池而无明显气泡形成。还在该实施例中,至少一个透气性电极可以是阳极,且在运行过程中 O_2 气体产生于阳极处并经由多孔导电材料扩散出电池而无明显气泡形成。

[0043] 优选地,使用过程中该方法包括将至少一个透气性电极浸没在电解质中并使电流通过该至少一个透气性电极。

[0044] 在一个方面,提供了一种电解池,其具有至少一个包含多孔材料或阻挡层的电极,其中电极处生产的气体经由至少部分电极(即经由电极的多孔材料或阻挡层组分)扩散出电解池,在电极处从反应分离气体而不形成气泡或者无明显气泡形成。穿过、经由或通过电极或多孔材料阻挡层去除产生的气体,得到能够在电极处将气体与反应分离的装置或电池。应注意,如果建立适当的相界面,所述多孔材料或阻挡层也可以是多孔透气的(即透气性的)材料、膜或阻挡层。优选地,在至少一些实施例中,至少一个电极处产生的超过90%的气体可穿过或通过多孔材料或阻挡层从电解池中去除。在其他实施例中,至少一个电极处产生的超过95%和超过99%的气体可穿过或通过多孔材料或阻挡层从电解池中去除。

[0045] 在电极处或经由电极从反应中去除一种或多种气体而无明显气泡形成使得电解反应(如水分解反应)可使用显著较低的超电势实现,从而提高了电解池(如水分解电池)的效率。

[0046] 对于术语“无明显气泡形成”,应理解我们指基本不形成肉眼可见的气泡。所有气泡刚“形成”时都非常小并随后生长,原因在于这是优选状态,其降低了气泡内的压力(根据拉普拉斯(Laplace)方程: $P=2\gamma/r$,其中P是气泡内的压力、 γ 是表面张力且r是气泡半

径)。小气泡可容易地融合以形成较大的气泡,从而形成各种气泡大小。

[0047] 对于水分解电池的实施例,示例性电池能够运行而基本不形成平均直径大于 $125\mu\text{m}$ 的气泡。在一些实施方式中,所述水分解电池能够运行而基本不形成平均直径大于 $100\mu\text{m}$ 的气泡,且不形成平均直径大于 $50\mu\text{m}$ 的气泡。在一些实施方式中,所述水分解电池能够运行而无明显气泡形成或至少不形成可见的气泡。

[0048] 从电极的活性区域分离气体而无明显气泡形成促进了电解池(如水分解电池)的有效运行。

[0049] 通过以下详细描述可以更清楚地了解本发明的实施方式的其它应用范围。但是,应当理解,以下详述和具体实施例以及本发明优选实施方式仅仅是用于举例说明,因为本发明的精神和范围之内的各种变化和改良对于本领域技术人员而言是显而易见的。

[0050] 附图简要说明

[0051] 通过联系附图参考以下示例性实施方式的描述,相关领域技术人员能够更好地理解优选的和其他示例性实施方式的进一步公开、优势和方面,这些附图仅用于示例,因此不对本发明进行限制。

[0052] 图1a是示例性电解池的示意图;图1b显示了对应于图1a所示示例性电解池的水性电解质中气体和离子的移动;且图1c显示了另一个示例性全透气电池(full breathing cell)中气体和离子的移动。

[0053] 图2显示了不同的涂覆有Pt的示例性材料(Au/Goretex[®] 21、Au/Mitex[™] 10 μm 22和GDE 23)后方的 O_2 测量。

[0054] 图3显示了在时间34处开始施加10mA的电流后,电解质上方('O₂前' 30)和相邻腔室中示例性材料后方的 O_2 测量('O₂后' 32)。

[0055] 图4显示了涂覆有Pt的Au/Goretex[®]、Au/Mitex[™] 10 μm 和GDE的一系列扫描电子显微照片(SEM)。(比例尺:左栏-100 μm ,中栏-10 μm ,右栏-10nm)。

[0056] 图5显示了不同的涂覆有Pt的示例性材料(聚乙烯(PE) (Celgard 880) 40、聚丙烯(PP)网状物41和无纺聚丙烯(PP) 42)后方的 O_2 测量。在时间45处施加10mA的电流。

[0057] 图6显示了DO (mV) 对时间(分钟)的曲线图,显示了使用示例性CdS/Ti/Au/Goretex电极时,在光照之时和抽气之时后腔室中的 O_2 逸出。图中出现的峰对应于13分钟 ΔDO 42mV(峰50)、13分钟 ΔDO 40mV(峰51)、18分钟 ΔDO 49mV(峰52)、12分钟 ΔDO 47mV(峰53)、12分钟 ΔDO 52mV(峰54)和12分钟 ΔDO 53mV(峰55)。在关灯情况下进行测量并允许 N_2 和 O_2 进入腔室(峰56),在开灯时排出 N_2 (峰57),随后排出 O_2 (峰58)。

[0058] 图7显示了对于示例性CdS/Ti/Au/Goretex电极(数据点60)和示例性Ti/Au/Goretex电极(数据点61) O_2 逸出率对光暴露时间(分钟)的曲线图。

[0059] 图8显示了用于制造基于多孔非导电材料的电极的示例性方法。

[0060] 图9显示了用于制造基于多孔导电材料的电极的示例性方法。

[0061] 图10显示了来自傅里叶变换红外光谱(FTIR)质谱仪的示踪(trace),显示了使用聚全氟(甲基萘烷)涂覆前后的示例性多孔导电材料的表征。

[0062] 图11显示了由多孔导电材料或阻挡层形成的示例性可透气电极的横截面图。

[0063] 图12显示了使用多孔材料作为部分阴极来生产氨的示例性电池/装置。

[0064] 图13显示了具有多孔材料以用作部分阴极和/或阳极的示例性燃料电池。

实施例

[0065] 以下模式、特征或方面仅仅用于示例说明,用来更准确地理解本发明优选实施方式。

[0066] 在一个实施方式中,提供了一种具有阴极的电解池,所述阴极包含多孔或透气性材料或阻挡层,其中在阴极处产生的第一气体经由多孔材料或阻挡层扩散出电池,使第一气体与阴极分离而不形成气泡或无明显气泡形成。在另一个实施方式中,提供了一种具有阳极的电解池,所述阳极包含多孔或透气性材料或阻挡层,其中在阳极处产生的第二气体经由多孔材料或阻挡层扩散出电池,使第二气体与阳极分离而不形成气泡或无明显气泡形成。上述阴极和阳极可在同一电解池中一并提供。优选地,多孔导电材料或阻挡层是透气且不能透过电解质的。

[0067] 在另一个实施例中,电解池具有包含第一多孔或透气性材料或阻挡层的阴极、包含第二多孔或透气性材料或阻挡层的阳极和至少一种用于浸没阳极和阴极的电解质,其中气体产生于电极处且无明显气泡形成并经由多孔或透气性材料或阻挡层扩散出电池。

[0068] 在另一个实施例中,用于电解池的电极包含与模型催化剂相连的多孔或透气性材料或阻挡层。所述催化剂可根据电极上发生的反应选自己知催化剂。通常,可使用贵金属(如铂、金和钯)或者使用其他熟知的稀有元素(如Ru和Ir复合物)、Mn复合物和含量丰富的金属复合物(如Fe、NiO_x和Co)。为增加稳定性,这类金属氧化物催化剂可含有其他元素(如磷)。导电聚合物(如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)和聚吡咯)、Co、Ni、Fe复合物和MoS_x也是可能的催化剂。催化剂的选择取决于运行条件,如电解质的温度、盐度和pH。

[0069] 在另一个实施例中,所述电解池是合成电池。在另一个实施例中,所述电池形成电池组的一部分,如流体-空气电池组或金属-空气电池组,特别是可逆金属-空气电池组。在另一个实施例中,所述电解池用于可逆空气电极电池组系统(如可逆聚合物空气电池组)中。在另一个实施例中,所述电解池是水分解电池。

[0070] 在另一个实施例中,所述多孔或透气性材料或阻挡层包括非导电材料或结构,例如非导电聚合物,如聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP)。合适的材料和阻挡层可具有各种孔径和孔形状。可使用不同的非导电材料或结构的组合。

[0071] 在另一个实施例中,所述多孔或透气性材料或阻挡层包括导电材料或结构,例如导电碳材料(如碳纤维、石墨烯或碳纳米管)或金属(如Ni、Ti、Cr、Cu、Au或Ag)。合适的材料和阻挡层可具有各种孔径和孔形状。可使用不同的导电材料或结构的组合。

[0072] 透气性电极(例如可透气电极)可用于电解合成电池或电解合成装置中。例如,所述合成可以是(但不限于)以下示例性电化学反应和气体产物:

[0073] 1) 氮还原以形成氨气

[0074] $\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3$, 例如使用酶催化剂;

[0075] 2) CO₂还原为甲酸气体

[0076] $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH} + 2\text{OH}^-$, 例如使用酶和/或铜催化剂;

[0077] 3) CO₂还原为CO气体

[0078] $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + 2\text{OH}^-$, 例如使用酶和/或铜催化剂;

[0079] 4) CO₂还原为甲醛气体

[0080] $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$, 例如使用酶和/或铜催化剂;

[0081] 5) CO_2 还原为甲醇气体

[0082] $\text{CO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 6\text{OH}^-$, 例如使用酶和/或铜催化剂;

[0083] 6) 卤化物氧化为卤素气体

[0084] $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ ($2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$), 例如使用碳催化剂;

[0085] 7) 过氧化氢氧化为气态氧

[0086] $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+$, 例如使用铂和/或PEDOT催化剂;

[0087] 8) 亚硝酸盐还原为一氧化二氮气体

[0088] $2\text{NO}_2^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$, 例如使用铁卟啉复合物催化剂;

[0089] 9) 亚硝酸盐还原为氨气

[0090] $2\text{NO}_2^- + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$, 例如使用铁卟啉复合物催化剂;

[0091] 10) 水分解为氧气和氢气

[0092] $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{e}^- + 4\text{H}^+$, 例如使用多种催化剂中的一种或多种。

[0093] 在一个实施例中, 所述催化剂是沉积在多孔或透气性材料或阻挡层上的铂。在其他实施例中, 所述催化剂可基于酶、铜、碳或铁卟啉。

[0094] 示例性电池不仅能够分离气体并降低电池内的气体交叉, 还能够促进形成对催化剂运行更有利的环境, 和/或能够最小化过度加热或局部的热点。通常, 提高电解池中某些气体的分压导致催化剂降解的增加。例如, 提高电解池中 O_2 的分压会导致特定的阳极催化剂的降解。因此, 去除 O_2 降低了该影响, 从而允许使用先前不适用的催化剂, 如CdS、CdSe和GaAs。

[0095] 示例性电池能够在无明显气泡形成的条件下运行, 例如不形成平均直径大于约 $125\mu\text{m}$ 、平均直径大于约 $100\mu\text{m}$ 或平均直径大于约 $50\mu\text{m}$ 的气泡。在一些实施方式中, 所述电池能够在基本不形成任何气泡, 或者至少不形成任何可见气泡的条件下运行。

[0096] 在一个实施例中, 调节所述催化剂来以匹配跨材料或阻挡层流量的速率产生气体(氢气或氧气), 从而实现完全或接近完全地除去气体而无明显气泡形成。在一个特定的实施例中, 虽然并非必须, 但希望多孔或透气性材料或阻挡层与电解质的前进接触角大于 90° 。在另一个实施例中, 所述多孔或透气性材料或阻挡层是疏水性材料或阻挡层。合适的材料或阻挡层可具有多种孔径和孔形状并可以由多种疏水性材料生产。例如, 所述材料或阻挡层可具有小于 $0.5\mu\text{m}$ 、小于 $0.1\mu\text{m}$ 或小于 $0.05\mu\text{m}$ 的孔径。

[0097] 在另一个实施例中, 所述多孔或透气性材料或阻挡层本身在本质上可以是或者不是疏水性的, 但涂覆有疏水性材料的薄膜。合适的疏水性材料可以是例如硅酮, 且其增强多孔材料或阻挡层的润湿能力, 同时仍提供所需的可透气程度(具有足够的跨材料或阻挡层的气流)。其他合适的薄膜层或涂层可选自: 硅酮-含氟聚合物、聚二甲基硅氧烷(PDMS)或其与含氟单体的共聚物、PDD-TFE(全氟-2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯与四氟乙烯), 其可以是单个形式或其任意组合形式。

[0098] 定义了毛细管压力(Pc)的杨氏-拉普拉斯(Young-Laplace)方程可用作对于材料和材料孔径选择的指导。其表明毛细管压力(p_c)与表面张力(γ)呈正比且与界面的有效半径(r)呈反比, 并且还取决于毛细管表面上液体的润湿接触角(θ), 参见:

[0099]
$$p_c = \frac{2\gamma \cos\theta}{r}$$

[0100] 当接触角达到90°时,毛细管压力接近零(并最终改变信号),导致材料或阻挡层的湿润。这是在理论上将可能的材料或阻挡层材料限定为接触角大于90°的那些。表1列出了示例性疏水性聚合物的平均表面张力和水接触角。应考虑到,生产方法和材料等级可以导致接触角的一些差异。例如,已报道了最高98°的聚苯乙烯接触角,而平均值小于90°。对于本领域技术人员而言,显而易见的是:仅材料或阻挡层与水直接接触的部分需要具有高接触角度且这可通过例如使用下表中示例性聚合物之一涂覆(疏水性)材料的一侧来实现。一些碳材料(例如碳纤维)具有高于90°的接触角并因此可直接用作导电疏水性材料。然而,优选可将合适的催化剂涂覆在这些碳材料上。

[0101] 表1

	聚合物名称	表面张力 (γ)	接触角
		mJ/m ²	
	聚氟乙烯 (PVF)	32.7	84.5
	聚氯乙烯 (PVC)	37.9	85.6
	尼龙 88	34	86
[0102]	尼龙 99	34	86
	聚苯乙烯 (PS)	34	87.4
	聚偏二氟乙烯 (PVDF)	31.6	89
	聚甲基丙烯酸正丁基酯 (PnBMA)	29.8	91
	聚三氟乙烯	26.5	92
	尼龙 10,10	32	94

	聚丁二烯	29.3	96
	聚乙烯 (PE)	31.6	96
	聚氯三氟乙烯 (PCTFE)	30.8	99.3
	聚丙烯 (PP)	30.5	102.1
	聚二甲基硅氧烷 (PDMS)	20.1	107.2
[0103]	聚甲基丙烯酸叔丁酯 (PtBMA)	18.1	108.1
	氟化乙烯丙烯 (FEP)	19.1	108.5
	三十六烷	20.6	108.5
	石蜡	24.8	108.9
	聚四氟乙烯 (PTFE)	19.4	109.2
	聚六氟丙烯	16.9	112
	聚异丁烯 (PIB, 丁基橡胶)	27	112.1

[0104] 例如,参考上述杨氏-拉普拉斯方程,对于与液态水接触的聚四氟乙烯 (PTFE) 材料,接触角通常是 $100-115^{\circ}$ 。 25°C 下水的表面张力通常是 0.07197N/m 。如果水含有电解质 (如 1M KOH),则水的表面张力通常增加至 0.07480N/m 。将这些参数应用于沃什伯恩 (Washburn) 方程产生了表2所示数据:

[0105] 表2

[0106]

材料的孔径, 微米	液体与材料 的接触角,度	润湿/去润湿 孔的压力, Pa (N/m ²)	润湿/去润湿 孔的压力, Pa (bar)	润湿/去润湿 孔的压力, Pa (psi)
10	115	6322	0.06	0.9
5	115	12645	0.13	1.8
1	115	63224	0.63	9.2
0.5	115	126447	1.26	18.3
0.3	115	210746	2.11	30.6
0.1	115	632237	6.32	91.7
0.05	115	1264474	12.64	183.3
0.025	115	2528948	25.29	366.7

[0107]

材料的孔径, 微米	液体与材料 的接触角, 度	润湿/去润湿 孔的压力, Pa (N/m ²)	润湿/去润湿 孔的压力, Pa (bar)	润湿/去润湿 孔的压力, Pa (psi)
0.013	115	4863361	48.63	705.2
0.01	115	6322369	63.22	916.7
10	100	2598	0.03	0.4
5	100	5196	0.05	0.8
1	100	25978	0.26	3.8
0.5	100	51956	0.52	7.5
0.3	100	86593	0.87	12.6
0.1	100	259778	2.60	37.7
0.05	100	519555	5.20	75.3
0.025	100	1039111	10.39	150.7
0.013	100	1998290	19.98	289.8
0.01	100	2597777	25.98	376.7

[0108] 经测试并发现为合适的计算的材料和阻挡层的毛细管压力的范围为-2500Pa (Mitex (PTFE)) 至-132000Pa (克拉德 (Celgard) 880 (PE)) 并从而对材料或阻挡层的选择给予了较大的设计自由。压力值的负号表示毛细管压力的方向为朝向孔外, 从而防止了材料的涌出。在一个实施例中, 材料的毛细管压力是低于-5000Pa。对于其中的水分散或溶解于疏水性电解质中的系统而言, 关于毛细管压力的考虑仍然是有效的, 但在该情况下, 应使用亲水性材料或阻挡层以避免溶剂穿透材料。

[0109] 将示例性电极与各种类型的催化剂和/或光催化剂 (例如非贵金属和金属氧化物) 混合后, 能够更大范围地制造用于多种应用的成本节约且简单易行的电解装置。因此, 在一个实施例中, 提供了可在电解反应中直接分离气体的透气性电极结构或可透气电极结构。

[0110] 多个示例性电池和配套使用的电极所提供的优点包括, 例如:

[0111] ●从电解反应中有效地去除气体;

[0112] ●电池的效率提高;

[0113] ●电化学系统的电场效率提高, 表示为给定电流下电阻下降和电压下降;

[0114] ●来自电极的热/能量生成和消散减少;

[0115] ●电极局部的“点加热”减少;

[0116] ●电极和其他电池组分的热降解减少;

[0117] ●运行温度降低;

[0118] ●气体的直接分离导致无需使用分割器;

- [0119] ●产生高纯度气体;
- [0120] ●提供了对催化剂运行更有利、温度更低的环境;
- [0121] ●促进了不合适催化剂的使用,所述催化剂在某些气体的分压升高时会被降解;
- [0122] ●气体的直接分离降低了气体交叉并从而提高了库仑效率;和/或
- [0123] ●电极与优化的催化剂或光催化剂的混合允许制造更成本节约的电解装置。

[0124] 实施例1. 基于多孔非导电材料的电极

[0125] 以下实施例提供了对特定实施方式更详细的讨论。这些例子仅仅用于举例说明,不会对本发明的范围构成限制。制备并研究了具有不同形态以及孔径和孔形的基于三种示例性材料的电极。研究最多的催化剂铂被用作模型催化剂材料。然而,本发明的电极不应被理解为限于该催化剂,其也可使用许多其他催化剂。

[0126] 聚合物材料处理和涂覆

[0127] 首先参考图8,其显示了用于制造基于多孔非导电材料或阻挡层的透气性电极或可透气电极的示例性方法80。最初,在步骤82处,使用聚合(例如等离子体聚合(plasma polymerisation))处理多孔非导电材料或阻挡层(例如多孔聚合物材料)以促进金属层的结合加强。在步骤84处,使用金属(例如金)涂覆或至少部分涂覆聚合的多孔非导电材料或阻挡层,但也可使用多种其他金属。在步骤86处,可施涂一种催化剂或一种以上的催化剂,例如作为其它敷层(application)或涂层。在一个实施方式中,所述催化剂可以是铂,其作为其它(至少部分的)层或涂层施涂。

[0128] 在更具体的实施方式中,聚四氟乙烯(PTFE)材料(**Goretex**[®])购自戈尔公司(Gore Inc),Mitex[™](10 μ m)购自密理博公司(Millipore)。Au聚酯薄膜(mylar)(2.50 μ m/平方)购自首诺科特玻璃功能膜公司(CPFilms Inc)。马来酸酐购自西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich)。Pt涂覆前,**Goretex**[®]、Mitex[™]、聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)材料的制备与先前Winther-Jensen等描述的工作类似,其标题为“High rates of oxygen reduction over a vapor phase-polymerized PEDOT electrode(蒸气相聚合的PEDOT电极上的高速氧还原)”,Science 2008;321:671-4。

[0129] 将马来酸酐接枝到材料的疏水性表面上以确保良好地连接至随后使用等离子体聚合施加的金导电层。将金溅射到等离子体处理的材料上且对其厚度进行优化以得到约50 μ m/sq的表面电阻。随后在28-30mA下持续60秒将Pt溅射到金层的顶部。还研究了传统的气体扩散电极(GDE)以进行比较,这是来自E-TEK的不含离聚物的(LT-140EW-30%Pt,其上为Vulcan XC-72,0.5mgcm⁻²)且未经处理直接使用。使用JEOL 7100F场发射枪扫描电镜在5kV下获取SEM图像。

[0130] 基于多孔PTFE(**Goretex**[®])材料的生产的多孔电极称作“多孔电极(G)”(即涂覆Pt的Au/**Goretex**[®])。基于多孔PTFE(Mitex[™])材料的生产的多孔电极称作“多孔电极(M)”(即涂覆Pt的Au/Mitex[™])。

[0131] 应理解也可使用其他形式的多孔材料,例如基于聚合物的其他多孔形式,如聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯(PE)或聚丙烯(PP),例如具有含由原纤维互连的节点的微结构。

[0132] 电极和电池组装

[0133] 使用传统的层压机将生产的透气性电极或可透气电极与金片夹在一起。在使用双

面粘合胶带安装在测试电池上时,层叠件中 0.7cm^2 的窗口允许电解质接触制备的电极的涂覆有Pt的一侧并允许气体透出至邻近的腔室(图1a,1b,1c)。

[0134] 图1a显示了一个示例性电解池10,其包括参比电极1、至少部分多孔的阳极3、阴极4和与气体收集腔7相连的氧气探针5(即半透气池)。电解腔6盛有电解质11。透气性电极2是阳极3的一部分且包括多孔材料或阻挡层。透气性电极2经由层叠件9中的窗口与电解质11相连。在工作的电池中,可将氧气和/或氢气从电极或电池中传输出去,例如使用气体传输通道或管道。

[0135] 图1b显示了图1a的半透气池10中气体(O_2)和离子(H^+)移动的示意图。在阳极3和阴极4之间施加电势。显示在无气泡形成的情况下氧气形成并通过至气体收集腔7。而显示气泡(在该实施例中是氢气气泡)形成于电解质11中的阴极4处。显示了氧气探针5的微氧电极的相对位置。

[0136] 图1c显示了示例性全透气池(full breathing cell)中气体和离子的移动。在阳极3和阴极15之间施加电势。在该实施例中,阴极15还包括至少部分由透气性材料或阻挡层形成的多孔电极。显示了在无气泡形成的情况下氢气形成并通过至第二气体收集腔16。

[0137] 实验装置和气体测量

[0138] 对甲苯磺酸钠(来自西格玛奥德里奇公司(Sigma Aldrich)) 0.05M pH 4被用作电解质11。在测试电池10中使用30ml的电解质11,在电解质11上方留下30ml的气体空间。使用饱和甘汞参比电极(SCE)1和碳棒或Pt对电极4搭建三电极池10。多通道恒压器(VMP2,来自普林斯顿应用研究公司(Princeton Applied Research))用于恒流电解。在该实施例中,电极之间的距离是 1.5cm 且工作期间所有工作电极的电压通常是约 $2-2.4\text{V}$ 相对于SCE。

[0139] 微氧电极5获自eDAQ并用于监测电极反应中的 O_2 逸出。在空气中 $21\%\text{O}_2$ 和纯氮气中 $0\%\text{O}_2$ 下对其进行校准。校准的斜率是 10.3mV 等于 $1\%\text{O}_2$ 。使用气相色谱(SRI 310C,MS-5A柱,TCD,Ar载体)测量的 H_2 含量。

[0140] 结果

[0141] 如图1a和1b所示搭建测试电池10。首先,实验关注于水氧化(WO),但多种其他应用也是可能的。涂覆有Pt的多孔材料或阻挡层用作阳极3的一部分并使用置于多孔电极2后侧上的气体收集腔7(60ml)中的微氧电极5监测释放的 O_2 (图1a)。

[0142] 向电池10施加 10mA 电流后数秒,气泡开始在对电极4(碳棒)上形成。在阳极3上,使用多孔电极(G) 21时未在工作区域上观察到气泡。这表明大部分 O_2 能够逸出至电极2的背侧腔7。使用其他材料时可在工作区域上观察到气泡形成。对于多孔电极(G) 21和多孔电极(M) 22,电解期间背侧腔7的 O_2 含量稳定地增加,但对于GDE 23则保持不变(图2),表明在后一种情况下没有产生 O_2 。来自多孔电极(G)的 O_2 逸出率是最高的,表明多孔电极(G)在从水氧化反应中释放气态 O_2 方面是最有效的。

[0143] 在使用多孔电极(G)进行水解期间,通过监测电解质11上方顶部空间中(前腔6中)氧气逸出来进行进一步研究。结果(图3)显示电解质11上方没有可检测的 O_2 增加,表明将 O_2 移至后腔7中的效率非常高。这些实验中的法拉第效率为 $90\pm 3\%$ 。

[0144] 为理解各电极或材料的“透气”能力,如图4所示进行扫描电镜。将Pt纳米颗粒良好地分布在材料表面上。GDE的图像显示了致密、填充的结构,其中Pt纳米颗粒的范围为65至

100nm。材料上溅射的Pt纳米颗粒的尺寸在30–40nm的范围中。多孔电极(M)的图像显示了不一致的孔尺寸和分布,而多孔电极(G)的图像显示良好的孔尺寸(约 $1 \times 10 \mu\text{m}$)和一致的分布。多孔电极(G)的结构被认为有助于水分解实验中多孔电极(G)所观察到的较高性能。

[0145] 作为对照实验,使用了由涂覆有Pt的Au聚酯薄膜组成的非多孔基底作为单腔装置中的阴极,并在电解质11上放置氧气探针5。在该试验中产生的 O_2 ($0.48 \mu\text{mol}/\text{分钟}$) 远低于双腔装置中使用多孔电极(G)时产生的 O_2 ($1.35 \mu\text{mol}/\text{分钟}$)。该对照实验的法拉第效率仅为31%。这显示了在缺少分隔器的情况下,在使用了非多孔电极时,该电池配置中电极之间氧气穿梭的程度。

[0146] 在另一个实验中,使用涂覆有Pt的Au聚酯薄膜作为阳极并使用多孔电极(G)作为阴极,即产生 H_2 的电极。阴极上没有观察到形成 H_2 气泡。该实验中 O_2 逸出的法拉第效率是61%。当使用多孔电极(G)同时作为阳极3和阴极15时,两种气体都从电池14中除去,法拉第效率增加至92%。发现该实验中检测到的 H_2 在测量误差内($\pm 7\%$)接近2:1化学计量比。这表明在优化的电池和气流装置中,避免在这些电池中使用分隔器是可行的。

[0147] 虽然最初发现Goretex®是三种测试的材料中最好的,但也可使用具有不同疏水性和各种孔径和孔形的其他材料。在额外的实验中测试了多种这类可能性。以与上文所述类似的方式测试了聚乙烯(PE, Celgard 880 ($0.1 \times 1 \mu\text{m}$ 孔径)) 40和聚丙烯(PP)网状物($5 \mu\text{m}$ 孔径) 41和PP无纺($5 \mu\text{m}$ 孔径) 42材料(参见图5)。Celgard 880的性能接近Goretex®,该装置的后腔上测量的氧气增加,对应82%的法拉第效率。两种PP材料的效率较低(分别为51%和41%),但清除地显示该材料可用于多孔材料或阻挡层结构。

[0148] Ti/Au/Goretex上CdS的稳定性测试和使用Ti/Au/Goretex的基线测试

[0149] 在另一个测试中,如前所述,电极由涂覆有Goretex®的Au形成,但随后使用Ti涂覆。再使用CdS涂覆其中一个电极。将CdS/Ti/Au/Goretex和Ti/Au/Goretex (0.5cm^2) 电极层叠并夹在两个塑料瓶之间。使用0.05M NaPTS pH 6.75 30ml充满前腔6。将氧气传感器5置于气体后腔7内。使用黑布覆盖腔7以避免光直射在DO探针上。使用旭硝子(Asahi)灯将光照在样品上。在以下步骤后收集各数据点:使用 N_2 气体吹扫电极约15分钟或者直至达到合适的基线并同时 O_2 充入后腔,除去 N_2 (并密封住孔)后立即用光对样品照射7分钟,随后除去 O_2 (并密封住孔)并使用光再持续照射5分钟。对该步骤重复39个循环。监测增加的 O_2 且典型的图谱如图6所示。

[0150] 随后使用 O_2 增加的速率(通常在12分钟光暴露内增加的 O_2 读数)与光暴露时间对数数据进行作图(图7)。从图7中可以看到,来自CdS/Ti/Au/Goretex电极60的 O_2 逸出率高于来自Ti/Au/Goretex电极61的基线并稳定超过8小时。该结果应与光/氧气逸出下数分钟内CdS的常规降解相比较。

[0151] 使用多酸和等离子体聚合的表面处理是确保催化剂和材料之间良好粘合的重要步骤。其还开启了将催化剂沉积在疏水性材料上的方法。该项技术与一些在PEM电解槽中使用有限的非贵金属和金属氧化物催化剂合并,可导致形成一种方便且成本节约的水分解装置。还可能使用该方法以增强光活性电催化剂的寿命,其中许多对氧气气泡的存在敏感。

[0152] 实施例II. 基于多孔导电材料的电极

[0153] 以下实施例提供了对其他特定实施方式更详细的讨论。这些例子仅仅用于举例说明,不对本发明的范围构成限制。

[0154] 先前的实施例讨论了使用导电材料涂覆多孔疏水性聚合物材料或阻挡层以形成电极,其中产生的气体可通过电极扩散出去,其优势在于分离气体并避免气泡形成,从而避免发生其他反应或腐蚀电极。虽然这些改进的电极结构分离了气体并避免气泡形成,但其具有较高的电阻。较高的电阻与施涂的可透气电极的金属层相关并可导致电压损失。结果是,大规模应用中大量电池的运行可能是昂贵的。此外,高电阻与电极的加热相关并可能会形成局部的热点,后者导致蒸汽形成并最终烧掉部分电极或电池的其他组分,降低效率并需要更多的维护。

[0155] 在另一个实施例中,提供了一种制造透气性电极或可透气电极的方法,所述方法包括以下步骤:提供多孔或透气性导电材料或阻挡层,并将疏水层或涂层施涂或连接至材料或阻挡层的第一侧。在另一个实施例中,所述多孔或透气性导电材料或阻挡层包括导电材料或结构,例如包括导电碳材料(如碳纤维、石墨烯或碳纳米管)或由其组成,或者包括金属(如Ni、Ti、Cr、Cu、Au或Ag)或由其组成。合适的材料和阻挡层可具有各种孔径和孔形。可使用不同导电材料或结构的组合,或者与非导电材料或结构共同形成的组合。在另一个实施例中,所述多孔或透气性导电材料或阻挡层本身可以是疏水性的。

[0156] 与先前讨论的实施例(实施例I部分)相反(其中将导电层施涂于基于疏水性聚合物的材料或阻挡层),在本部分的实施例(实施例II部分)中,最初提供了具有固有低电阻的多孔导电材料或阻挡层,例如金属或碳,随后将疏水层或涂层仅连接或施涂于导电材料或阻挡层的一侧。不希望受到理论的约束,疏水层或涂层的功能之一是防止电解质通过材料或阻挡层泄露出去。

[0157] 先前讨论的实施例(实施例I部分)中透气性或可透气电极通常具有多达4伏的工作电压,与之相比的是相同电流下根据本部分的实施例(实施例II部分)制造的透气性或可透气电极约2伏的电压。同时,对于给定电流,先前讨论的电极通常具有约 $10\ \Omega/\text{m}^2$ 的电阻,而相同电流下根据本部分的实施例制造的透气性或可透气电极的电阻为 $<1\ \Omega/\text{m}^2$ 。这是有利的,因为电极中的电压和电阻越低,电极受热越少。

[0158] 图9显示了用于制造基于多孔导电材料或阻挡层的透气性、多孔或可透气电极的示例性方法90。在可选步骤92处,对透气性或多孔导电材料或阻挡层进行预处理,例如在连接或施涂疏水层或涂层前去除氧化物或者去除杂质或者清洗或加工导电表面。在步骤94处,将疏水层或涂层至少部分施涂或连接至透气性或多孔导电材料或阻挡层的第一侧。在可选步骤96处,可将催化剂(或超过一种催化剂)至少部分涂覆或施用或施涂于透气性或多孔导电材料或阻挡层的第二侧上,即在相对的暴露的导电或金属电极表面上。

[0159] 在另一个实施例中,提供了一种制造透气性或可透气电极的方法,该方法包括以下步骤:提供透气性或多孔导电材料;可选地,预处理透气性或多孔导电材料,例如去除氧化物;将疏水层或涂层至少部分连接或施涂至透气性或多孔导电材料的第一侧;并将催化剂施涂至透气性或多孔导电材料的第二侧。可在进行将疏水性涂层施涂至透气性或多孔导电材料第一侧的步骤之前、之后或同时进行将催化剂施涂至透气性或多孔导电材料第二侧的步骤。

[0160] 图11显示了与电解质118接触的示例性多孔或透气性或可透气电极110的横截面图。电极110包括透气性或多孔导电层、阻挡层或材料112。在多孔导电层、阻挡层或材料112的第一侧上是疏水层、阻挡层或材料114,例如疏水性聚合物材料。在第二侧上和/或多孔导

电层、阻挡层或材料112内是一种或多种催化剂116。所述一种或多种催化剂可以通常相邻层的形式提供,与多孔导电层、阻挡层或材料112的孔或空间共同延伸和/或位于其中。在特定的非限制性实施例中,多孔导电层、阻挡层或材料112是镍或铜,且疏水层、阻挡层或材料114是聚全氟(甲基萘烷)。

[0161] 多孔导电材料

[0162] 透气性或多孔导电材料或阻挡层优选选自多孔碳材料或多孔金属材料。优选地,所述多孔导电材料的电阻小于 $3\ \Omega/\text{m}^2$,更优选小于 $1\ \Omega/\text{m}^2$ 。所述多孔导电材料优选的孔径小于 $50\ \mu\text{m}$,更优选小于 $20\ \mu\text{m}$ 或小于 $10\ \mu\text{m}$ 。虽然多种导电材料(如金属)适用于作为多孔导电材料,但特别优选的是已知形成“稳定的”氧化物的金属(如Ni、Ti和Cr)和“贵”金属(如Cu、Au和Ag)。

[0163] 在一个实施例中,所述多孔导电材料包括无纺碳纤维且存在许多市售可得的具有多种孔径和厚度的这类材料。纺织碳纤维也是适用的但目前市售可得的纺织碳纤维通常太厚。碳纳米管毡材是适用的,前提是孔径不能过小。

[0164] 在另一个实施例中,所述多孔导电材料是金属,或金属组合,包括纺织网、无纺网状物(mesh)、网格、网、方格(lattice)、网络或其他多孔结构。在优选实施例中,所述多孔导电材料由纺织或无纺铜、涂覆纺织或无纺的铜的纤维、纺织或无纺镍或者涂覆纺织或无纺的镍的纤维组成。

[0165] 所述材料可包含得到支撑的导电材料(如碳或金属)。例如,可通过将导电材料涂覆、施涂、溅射或铺设在纤维、股线(strand)、织物或其他基底上的方式形成所述材料,随后对其进行纺织以形成多孔导电材料。

[0166] 多孔导电材料的预处理

[0167] 优选在添加疏水层或涂层前对多孔导电材料进行预处理,例如用以去除氧化物层或颗粒。具体而言,可在导电材料的表面上形成不稳定的氧化物层,尤其当导电材料是金属或碳时。此外,在对电极施加电压时,氧化物层可以在表面和疏水层之间生长。这通常会导致疏水性的缺失并导致疏水层或涂层与金属脱离。

[0168] 因此,需要进行表面还原以去除导电材料表面上的氧化物以确保或提高导电表面(如金属或碳)与疏水层或涂层之间的直接连接。可通过任意已知技术进行预处理,如使用氢等离子体或传统的化学还原预处理。等离子体技术是特别优选的,因为可以容易地将材料表面维持在不含氧的状态直至施涂疏水层或涂层。

[0169] 疏水层或涂层

[0170] 可通过任何便捷方法将疏水层或涂层施涂或连接至至少部分多孔导电材料,如等离子体聚合、喷涂或基于溶剂的涂覆方法。适用于涂覆多孔导电材料的一些示例性方法公开于国际专利申请号W0 2001/085635(Winther-Jensen)。

[0171] 在一优选方法中,通过等离子体聚合施涂疏水层或涂层。该施涂方法是优选的,因为可对其进行“调节”以精细地控制聚合物进入多孔导电材料中的渗透。结果,对于给定的材料,可以优化通过等离子体聚合进行的施涂。可以使用多种疏水涂层,例如基于氟代前体。

[0172] 类似地,关于喷涂涂覆,可以使用许多类似Teflon™的溶剂可溶性聚合物,如氟代乙烯乙烯丙烯(FEP)。

[0173] 然而,对于使用的任意施涂技术,重要的是能够精细地控制疏水层或涂层向多孔导电材料的渗透,同时不分离或覆盖电极的相对金属侧面,即疏水层或涂层应仅渗透或延伸入一部分的多孔导电材料或者完全没有渗透或延伸并且不应覆盖或铺叠于电极的相对侧。

[0174] 所述疏水层或涂层可由多种前体单体形成,包括烃类,如C1-C16烷烃(如十一烷)、C-C16烯烃、C2-C16炔烃、苯乙烯、苯乙烯化合物的芳族单体、乙烯基-和丙烯酸酯-化合物的单体。氟化烃类前体是特别优选的,因为其在使用期间对通过材料的电解质泄露提供优异的预防。在一个优选实施方式中,所述疏水层或涂层由选自全氟(甲基萘烷)、1H,1H,2H-全氟-1-癸烯和其他氟化烃类的前体形成。对于本领域技术人员而言,多种其他合适的氟化烃类前体是显而易见的。

[0175] 催化剂

[0176] 多孔导电材料可用作反应催化剂。或者,可将一种或多种催化剂施涂至导电材料上尚未覆盖疏水层或涂层的至少部分侧面。所述催化剂可选自适用于电极上发生的反应的已知催化剂。通常,可使用贵金属(如铂、金和钯)或者使用其他熟知的稀有元素(如Ru和Ir及其复合物)、Mn复合物和含量丰富的金属的复合物(如Fe、NiO_x和Co)。

[0177] 为增加稳定性,这类金属氧化物催化剂可含有其他元素(如磷)。导电聚合物(如聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩)和聚吡咯)、Co、Ni、Fe复合物和MoS_x也可用作催化剂。催化剂的选择至少部分取决于运行条件,如电解质的温度、盐度和pH。

[0178] 在一个优选实施例中,可透气电极包含涂覆有疏水涂层-导电材料-催化剂组合,其选自聚(全氟(甲基萘烷))-碳纤维-PEDOT(其中PEDOT是聚(3,4-亚乙基二氧基噻吩))、聚(全氟(甲基萘烷))-铜-铂、聚(全氟(甲基萘烷))-镍或聚(全氟(甲基萘烷))-镍-铂。

[0179] 电极和电池组装

[0180] 在电解池中测试了多种多孔导电材料的更具体的示例,如下文所示:

[0181] 材料1:用于燃料电池应用的标准“无纺”碳气体扩散材料(平均孔径25微米,厚度300微米)。

[0182] 材料2:镍丝网;60微米丝/60微米孔,单层。

[0183] 材料3:纺织为柔性织物的涂覆有Cu的尼龙11纤维。孔径约为20微米。

[0184] 材料4:纺织的,涂覆有Ni的织物(莱尔德科技公司(Laird Technologies) #3055-213)。

[0185] 材料5:无纺的,涂覆有Ni的织物(莱尔德科技公司#3029-217)。

[0186] 对于初始测试,对所有多孔导电材料使用金连接器进行简单层叠并单独安装在电化学电池中,使得电解质接触多孔导电材料的一侧且多孔导电材料的另一侧朝向周围的空气。将所述材料用作工作电极,在0.1M H₂SO₄电解质中施加0.5V电压(V相对SCE)。施加电压后材料2至5中的孔立即湿润,随后出现电解质泄露。材料1在检测到电解质泄露前运行了约30分钟。

[0187] 准备了第二组由材料1至5制得的电极并以下述方式将其安装在固定器上用于进行等离子体处理:使多孔导电材料只有一侧朝向等离子体。将样品置于2升等离子体腔(型号如国际专利申请号W0 2002/035895中所述)中并使用1.5ml/分钟的氩气流将压力下降至5Pa。随后加入10ml/分钟的氢气流,使总压力上升至20Pa。随后使用20mA的电力打开等离子

体放电并持续10分钟以清洗并还原多孔导电材料的表面。

[0188] 在该初始处理后,关闭氢气流,同时打开全氟(甲基萘烷)前体流,对其进行调节直至10mA的等离子体电流下达到10Pa的压力。使这些聚合条件维持20分钟,随后关闭电力和前体流并使用氩气清洗腔体数次以除去残留的前体和已排出物质。在使腔体达到大气压后,从腔体和固定器中除去样品。通过ATR-FTIR测试等离子体涂层的性质,其中使用与电极同一批处理的聚乙烯材料作为基底(substrate)。

[0189] 图10显示了全氟(甲基萘烷)聚合前后的FTIR示踪(trace),清楚地显示处理的样品上1150-1250 cm^{-1} 区域中特有的 CF_2 和 CF_3 信号。通过材料与水的接触角进一步对多孔导电材料进行检测,且其全部具有超过150°的后退接触角值。

[0190] 将少量铂作为催化剂施涂在多孔导电材料尚未暴露于等离子体聚合的一侧。使用标准的溅射方法和设备施涂铂(25mA下持续30秒)。随后在相同电解池(类型与电池14类似)中将样品安装为工作电极,使得各电极上涂覆有铂催化剂的一侧接触电解质且涂覆有疏水性材料的一侧朝向空气,并在与初始测试相同的条件下进行测试。

[0191] 对于五种与测试材料对应的电极,观察到的结果如下文所示。

[0192] 材料1电极:在-0.5V和约6mA/ cm^2 的电流下持续运行10天后未检测到泄露。然而,检测到少量氢气气泡,且额外的实验表明,对于该特定材料,当电流超过4mA/ cm^2 时形成气泡。

[0193] 材料2电极:持续运行(-0.5V, 6.5mA/ cm^2) 5天后在电极的一个角落中检测到泄露。没有观察到形成任何气泡。

[0194] 材料3电极:在-0.5V和约6mA/ cm^2 的电流下持续运行10天后未检测到泄露。没有观察到形成任何气泡。然而,当关闭还原电势时,铜迅速地溶解在酸性电解质中。

[0195] 材料4电极:在-0.5V和约6mA/ cm^2 的电流下持续运行10天后未检测到泄露。没有观察到形成任何气泡。

[0196] 材料5电极:几乎在开始实验后立即检测到泄露。不受理论的约束,假定这是由于材料的性质,其中在无纺结构形成后向织物施涂金属涂层。对于由材料3和4制备的电极,在聚合物纤维被纺织为最终织物前向其施涂金属涂层。

[0197] 虽然参照具体实施方式描述了本发明,但应理解,它能够进一步修改。通常按照本发明的原理,本申请旨在涵盖本发明的任意变化、应用或改动,包括属于本发明所属领域的已知或常规实践中与本发明相偏离之处。

[0198] 实施例III. 其他示例性应用

[0199] 以下实施例对特定实施方式进行了进一步讨论。这些实施例仅仅用于举例说明,不会对本发明的范围构成限制。

[0200] 前文中实施例I部分所讨论的基于多孔非导电材料或阻挡层的透气性电极或可透气电极具有多种应用。例如,所述透气性电极或可透气电极可用于气体合成电池。所述透气性电极或可透气电极可用于电池组,如流体-空气电池组、金属-空气电池组或可逆金属-空气电池组。在另一个实施例中,所述透气性电极或可透气电极可用于可逆空气电极电池组系统,如可逆聚合物空气电池组。在另一个实施例中,所述透气性电极或可透气电极可用于燃料电池。

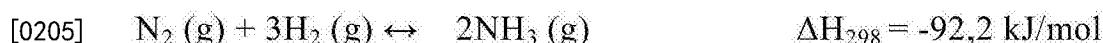
[0201] 在一个特定实施例中,通过在电极上根据以下反应还原硝酸盐,所述透气性电极

或可透气电极可用于生产N₂O(一氧化二氮)：



[0203] 可在所述电极上施涂活性催化剂,例如涂覆有金的多孔材料(多孔材料的类型如实施例I中所述)。如使用气相色谱对通过可透气电极扩散出的N₂O所检测的那样,申请人已实现了大于70%的(法拉第)效率。剩余的电流产生NH₂OH,这也是一种商业上有用的产物。该过程是pH依赖的,其中pH越低(如pH 4), (以电流测量的)产量越高但对N₂O生产的选择性越低。反应起始于约-0.05V相对SCE,具有仅约300mV的超电势。这些结果是使用基于涂覆有金属(在该实施例中是金)的疏水性材料的可透气电极获得的。

[0204] 相对于另一个特定实施例,氨是世界上产生的最重要的化学物质之一,每年产生超过1亿3000万吨。NH₃生产对于维持全球的农业输出至关重要。目前主要的氨生产方法是哈伯博斯制氨法(Haber-Bosch process)。虽然氨的合成是放热的,但需要大量的能量输入以克服230-420kJ/mol的高活化能(使用铁催化剂时为103kJ/mol)。氮与氢的直接反应遵循以下反应式：



[0206] 在示例性电池中,使用实施例I中描述的透气性或可透气电极,可使用有效的电化学过程代替哈伯博斯制氨法用于氨生产,其中氢来源是水。

[0207] 参考图12,显示了包括阴极15的氨生产电池/装置120,其如前文所述并包括多孔材料。水氧化发生于阳极122处,这可为阳极或阳极3的标准形式,包括多孔材料,如前文所述。

[0208] 水氧化反应可用作反应的质子来源以在环境条件下在阴极15处通过电化学反应生成氨。因此,电池120通过降低生成H₂所需的能量消耗克服了与哈伯博斯制氨法相关的问题。可将催化剂加入阴极15中或与之相连以改良反应或允许反应进行。这可在环境条件下促进氮还原反应。

[0209] 电池120的总体设计可用于其他气相反应,例如需要三相界面和有效的电催化剂时。

[0210] 参考图13,该图显示了具有阴极15和阳极3的示例性燃料电池130,其中所述阴极15和阳极3可各自或都包括前文所述的透气性或多孔材料和电解质132。在阳极3/电解质132和阴极15/电解质132的界面处发生两种化学反应。两种反应的净结果是燃料被消耗,且多种燃料可用于燃料电池130。通常,产生水和二氧化碳且在阳极3和阴极15之间建立电流,其为电气装置134提供电能。

[0211] 在阳极3处,催化剂氧化燃料(通常是例如氢),将燃料转化为带正电荷的离子和电子。电解质132是一种经设计的物质,所述设计使得离子能够通过电解质132而电子无法通过。电子经由导电通路的移动向电气装置134提供了电流。离子通过电解质132向阴极15移动。在阴极15处,离子与第三化学物质(通常是例如氧气)反应以生成水或二氧化碳。

[0212] 下文描述了示例性实施方式的多个方面,尤其是与这些和其他示例性应用相关的方面。

[0213] 在一个实施例中,提供了一种具有至少一个包含多孔材料的电极的电解池,其中在至少一个电极处产生的气体通过多孔材料扩散出电池。

[0214] 在另一个实施例中,运行过程中气体产生于至少一个电极处,且不形成气泡或无

明显气泡形成。

[0215] 在多个实施例中：至少一个电极处生产的超过90%的气体穿过或通过多孔材料从电池中去除；至少一个电极处生产的超过95%的气体穿过或通过多孔材料从电池中去除；和/或至少一个电极处生产的超过99%的气体穿过或通过多孔材料从电池中去除。在另一个实施例中，所述多孔材料是不可透过电解质的。

[0216] 在多个其他实施例中：产生的气体形成了平均直径小于125 μm 的气泡；产生的气体形成了平均直径小于100 μm 的气泡；和/或产生的气体形成了平均直径小于50 μm 的气泡。

[0217] 在另一个实施例中，所述至少一个电极是阴极，且运行过程中阴极处产生的气体经由多孔材料扩散出电池，从阴极反应分离所述气体而无明显气泡形成。

[0218] 在另一个实施例中，所述至少一个电极是阳极，且运行过程中阳极处产生的气体经由多孔材料扩散出电池，从阳极反应分离所述气体而无明显气泡形成。

[0219] 在多个其他实施例中，所述多孔材料是至少部分疏水性的，多孔材料包括或具有施涂的薄膜涂层，和/或该薄膜涂层是疏水性的。

[0220] 在多个其他实施例中，所述薄膜涂层选自硅酮-含氟聚合物、聚二甲基硅氧烷(PDMS)或其与含氟单体的共聚物、PDD-TFE(全氟-2,2-二甲基-1,3-间二氧杂环戊烯与四氟乙烯)、聚氟乙烯、聚氯乙烯、尼龙8,8、尼龙9,9、聚苯乙烯、聚偏二氟乙烯、聚甲基丙烯酸正丁酯、聚三氟乙烯、尼龙10,10、聚丁二烯、聚乙烯、聚氯三氟乙烯、聚丙烯、聚二甲基硅氧烷、聚甲基丙烯酸叔丁酯、氟化乙烯丙烯、三十六烷、石蜡、聚四氟乙烯、聚六氟丙烯、聚异丁烯或其组合。

[0221] 优选地，所述多孔材料的平均孔径小于0.5 μm ；所述多孔材料的平均孔径小于0.1 μm ；和/或所述多孔材料的平均孔径小于0.05 μm 。

[0222] 在另一个实施例中，所述电解池还包括与多孔材料相连的催化剂。

[0223] 在其它多个实施例中，所述催化剂选自Pt、Au、Pd、Ru、Ir、Mn、Fe、Ni、Co、NiO_x、Mn复合物、Fe复合物、MoS_x、CdS、CdSe和GaAs或其组合。

[0224] 在多个示例性应用中，所述电解池用于气体合成，所述电解池用于电池组，所述电解池用于燃料电池，所述电解池用于一氧化二氮的生产或者所述电解池用于氨的生产。

[0225] 在另一个示例性形式中，提供了一种电解池，其包含：包含第一多孔材料的阴极、包含第二多孔材料的阳极、用于至少部分浸没阴极和阳极的至少一种电解质，其中在运行过程中气体产生于阴极和阳极处而无明显气泡形成且气体经由多孔材料扩散出电池。

[0226] 在另一个示例性形式中，提供了一种使用电解池产生气体的方法，该方法包括以下步骤：提供包含第一多孔材料的阴极，提供包含第二多孔材料的阳极，将阴极和阳极至少部分浸没在至少一种电解质中，并使电流通过阳极和阴极，其中阳极处产生的气体经由第二多孔材料扩散出电池，且阴极处产生的气体经由第一多孔材料扩散出电池。

[0227] 在另一个示例性形式中，提供了一种使用电解池产生气体的方法，该方法包括：在电极处产生气体，使气体经由电极的多孔材料扩散出电池，并在电极处分离产生的气体而无明显气泡形成。

[0228] 在其他实施例中，通过穿过多孔材料传输气体的方式在电极处分离超过90%的气体且所述多孔材料邻近或靠近催化表面，和/或分离气体时不形成平均直径大于125 μm 的气泡。

[0229] 任选实施方式还可以宽泛地包括本文所述的部件、元件、步骤和/或特征,可以是单独的或者两种或多种部件、元件、步骤和/或特征的组合形式,并且如果本文提及的内容在本发明涉及的领域中具有已知的等同形式,则这些已知的等同形式也纳入本文,就好像本文中单独列出的那样。

[0230] 多种修改和等同设置旨在包括于本发明和所附权利要求的精神和范围中。因此,将具体实施方式理解为用于说明实践了本发明原理的多种方式。在以下权利要求中,装置加功能的权项旨在涵盖进行限定功能的结构且不仅是结构等同体而且是等同的结构。

[0231] 在该说明书中使用时,“包含”和“包括”旨在表示存在所示特征、整数、步骤或组分,但不排除存在或添加一种或多种其他特征、整数、步骤或组分或其组合。因此,除非说明书和权利要求书中明确说明,术语“包括”、“包含”、“含有”等应被认为是包括性含义,而不是排他性或穷举性含义,也就是说,其含义是“包括但不限于”。

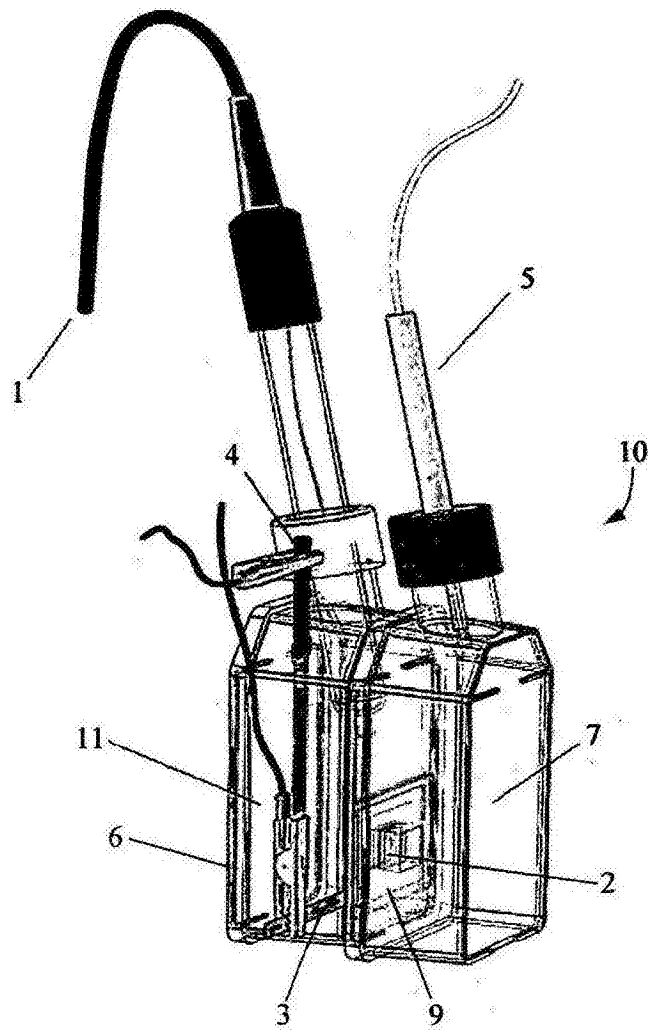


图1a

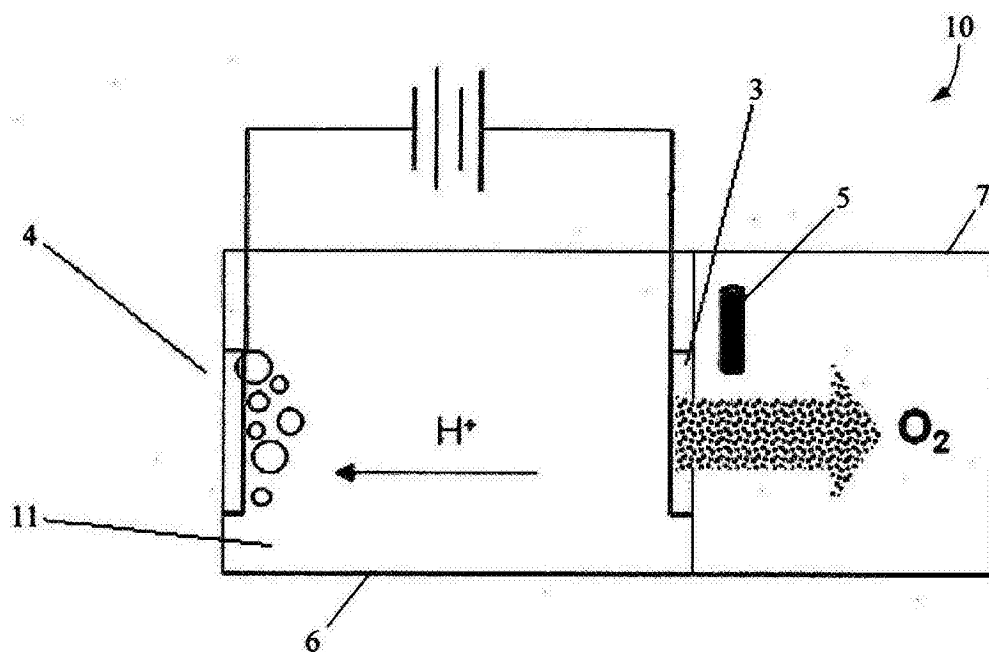


图1b

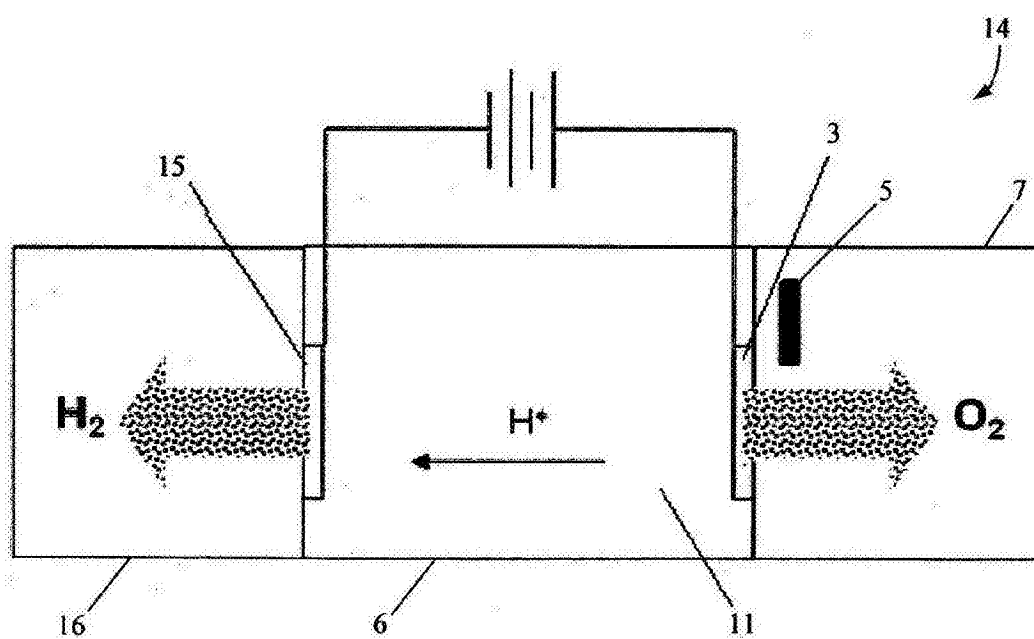


图1c

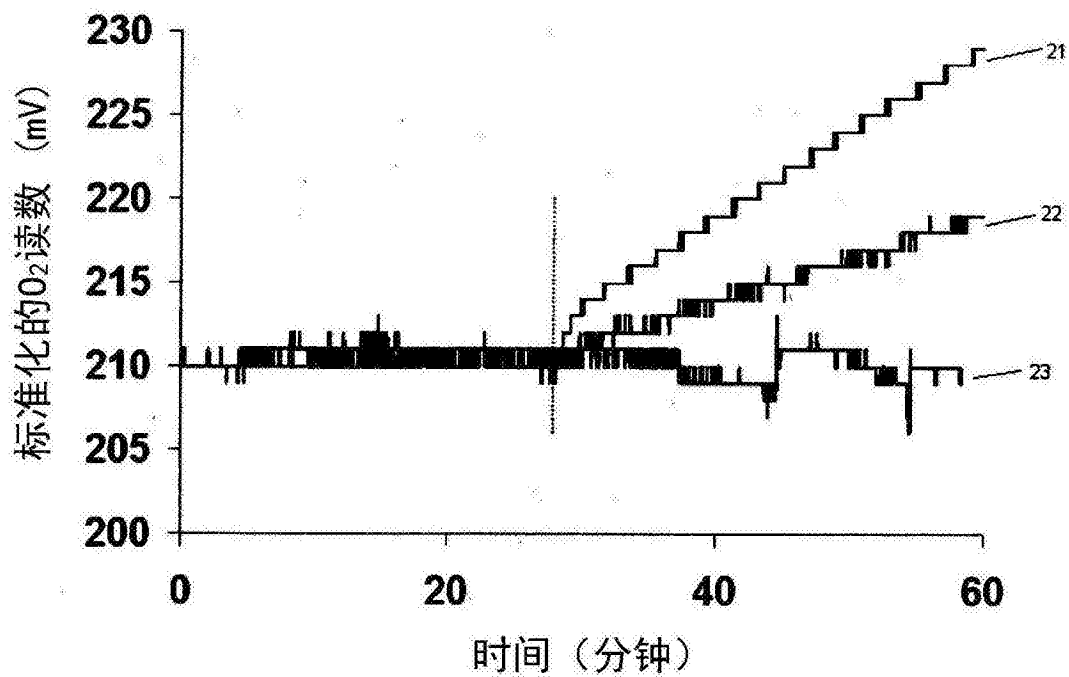


图2

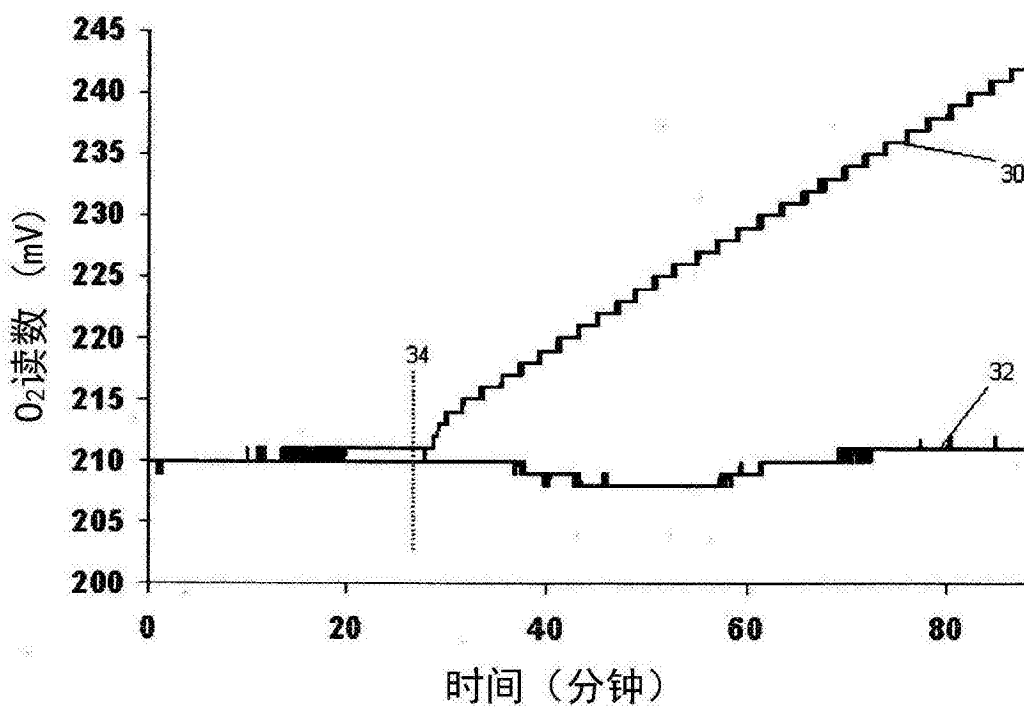


图3

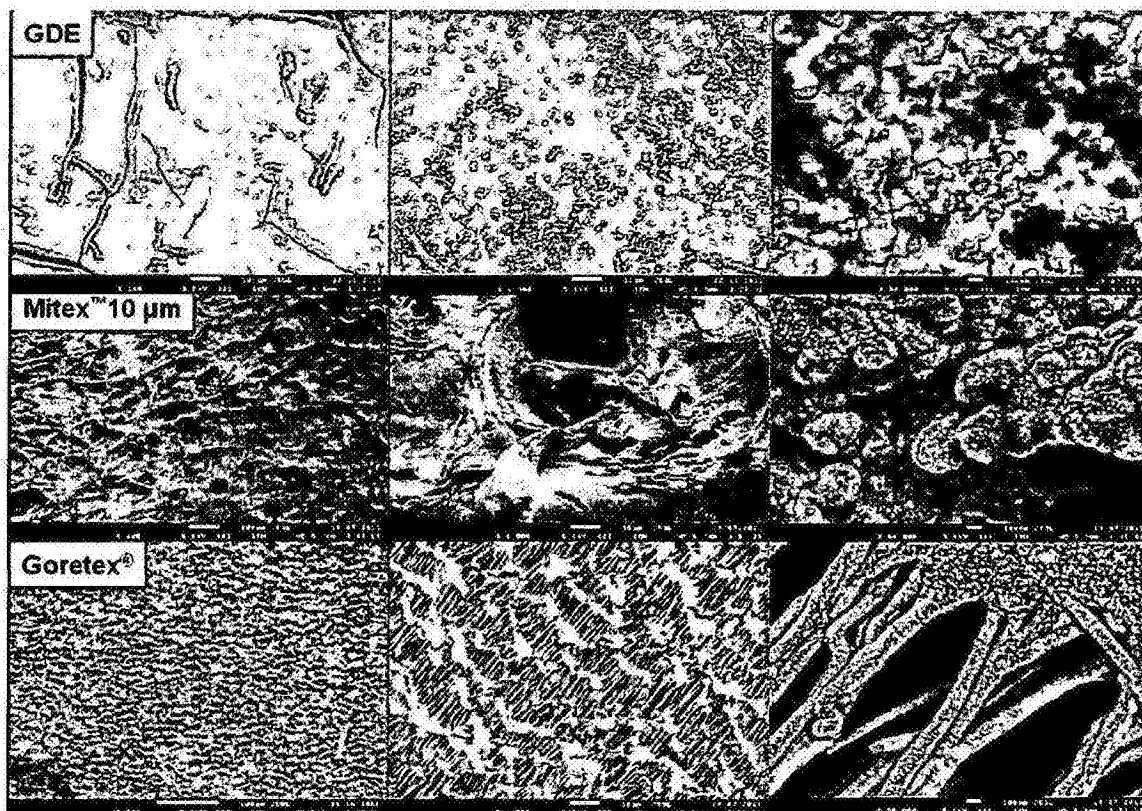


图4

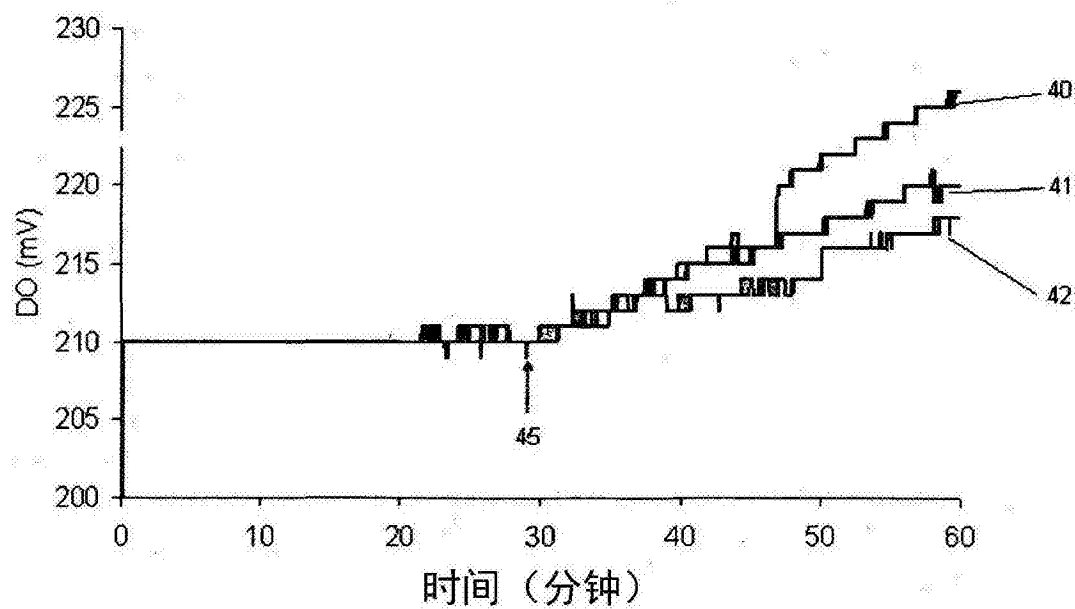


图5

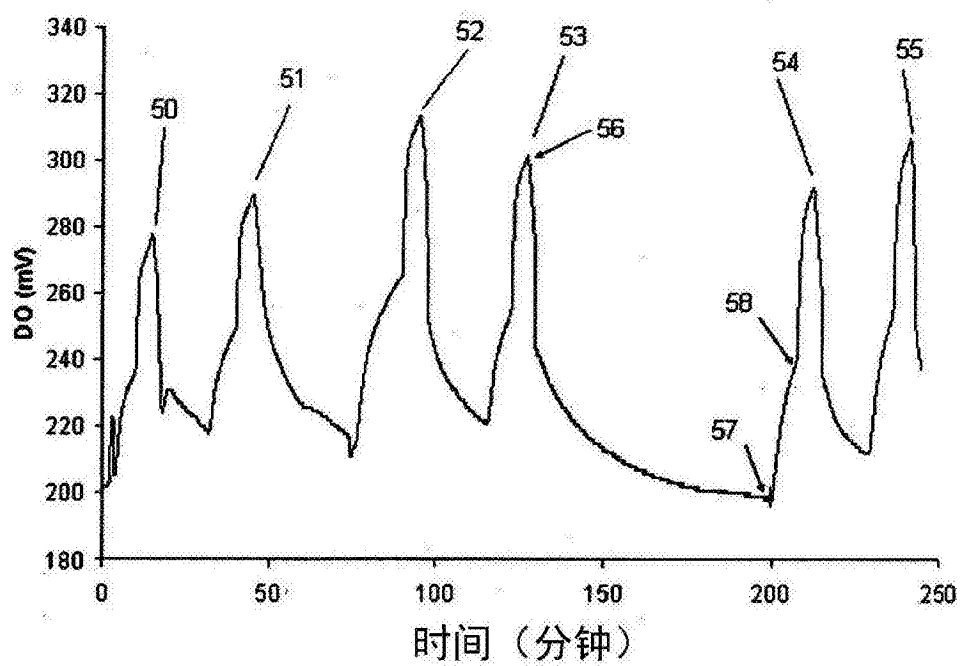


图6

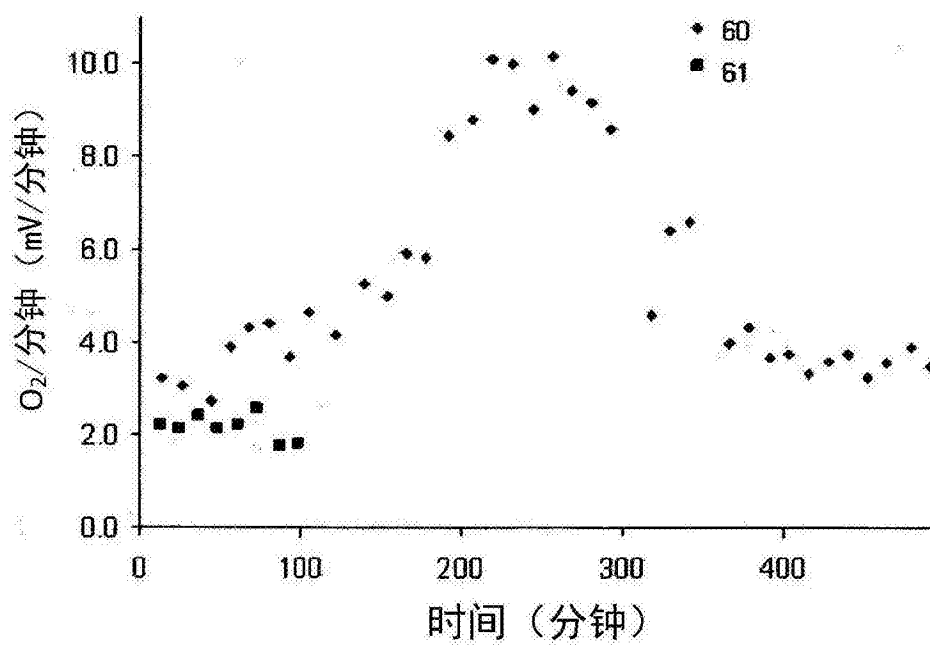


图7

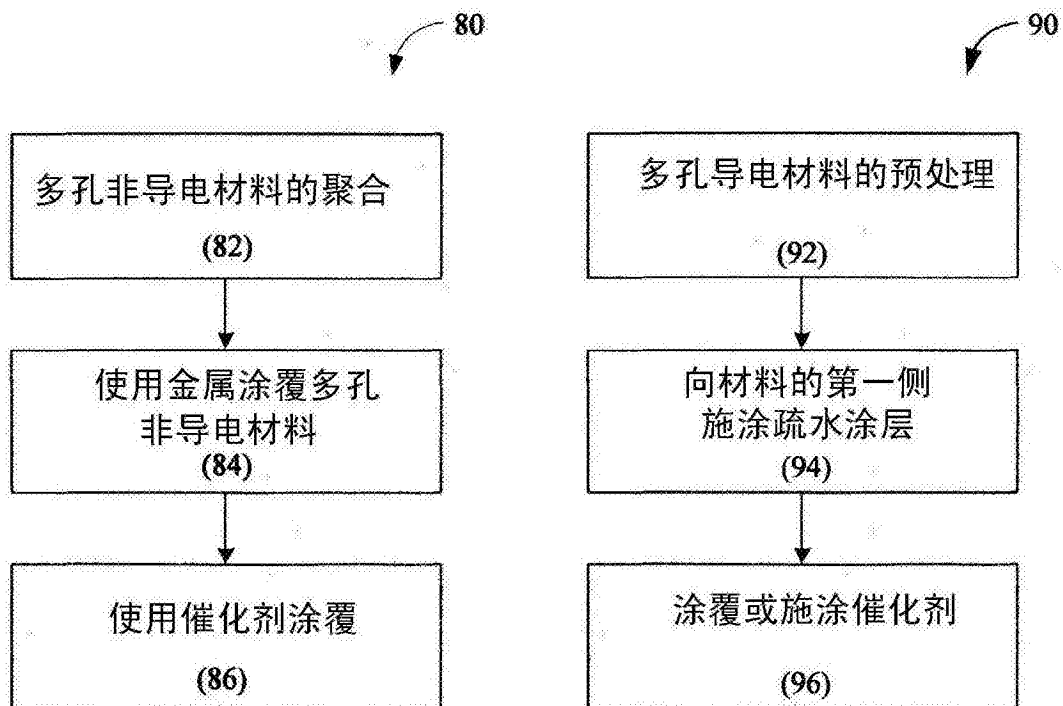


图8

图9

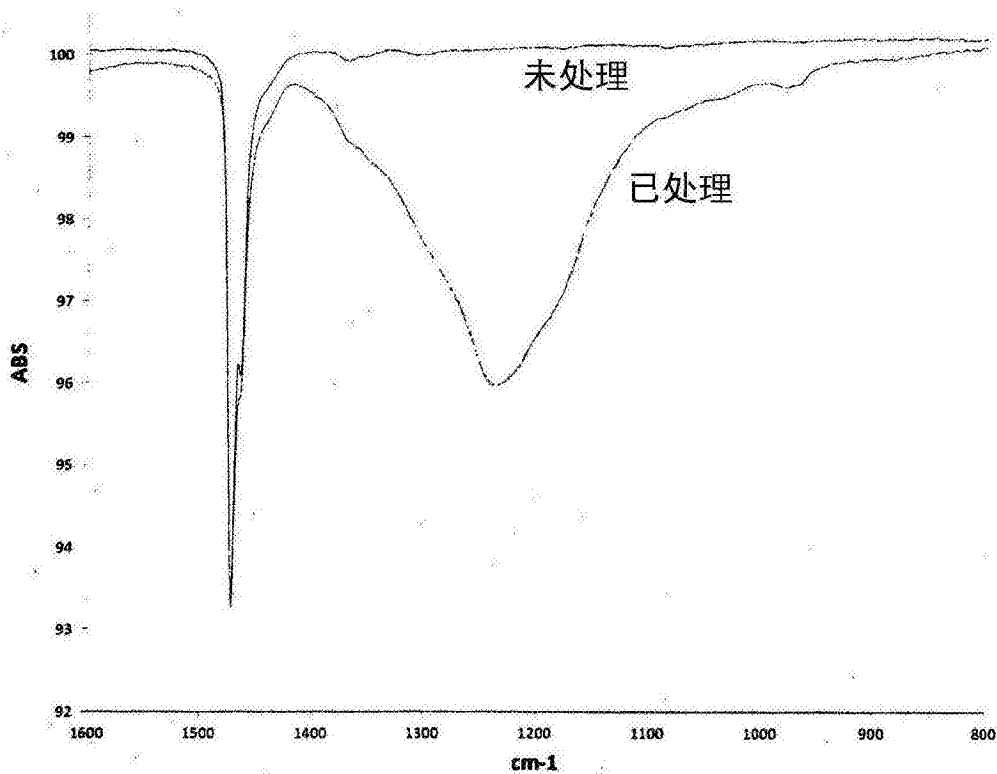


图10

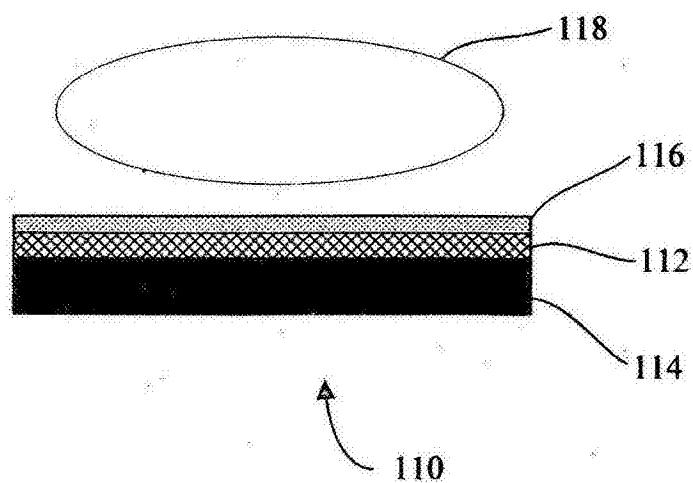


图11

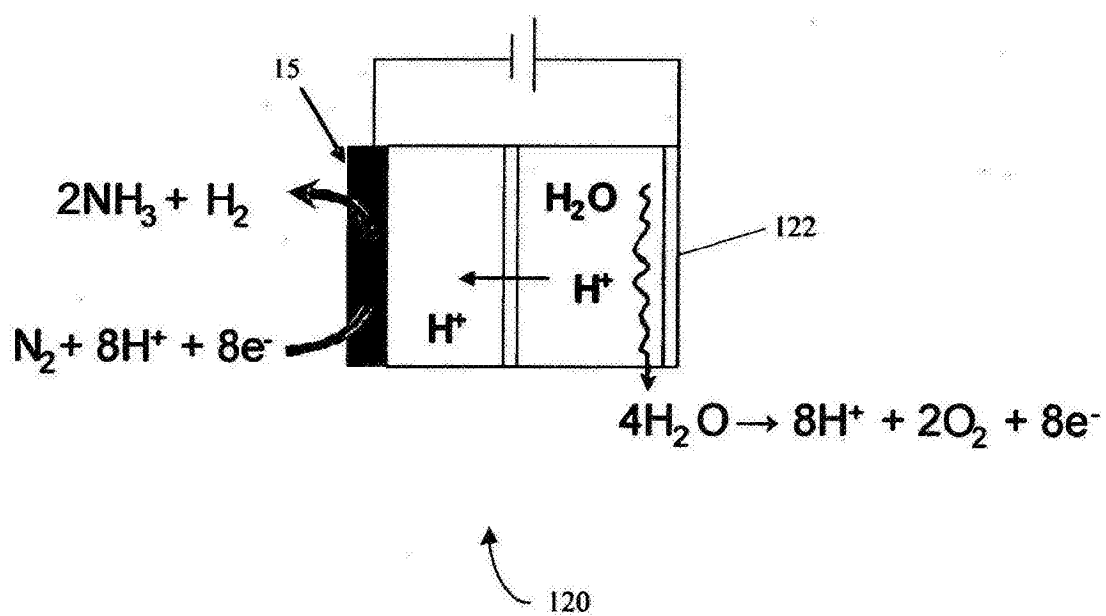


图12

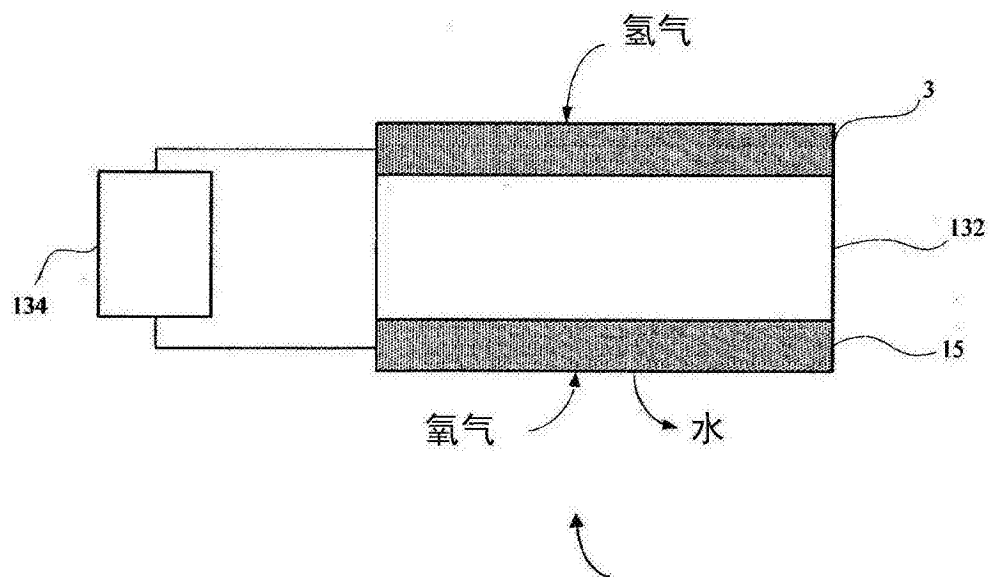


图13