



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105210219 B

(45)授权公告日 2018.07.27

(21)申请号 201480023715.7

(22)申请日 2014.02.26

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105210219 A

(43)申请公布日 2015.12.30

(30)优先权数据

13156781.0 2013.02.26 EP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.10.26

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2014/053737 2014.02.26

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/131799 EN 2014.09.04

(73)专利权人 威拓股份有限公司

地址 比利时莫尔

(72)发明人 D·潘特 X·多明格斯 贝内通

Y·阿尔瓦雷兹 伽莱戈 B·鲍曼

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100

代理人 罗婷婷

(51)Int.Cl.

H01M 8/1004(2016.01)

H01M 8/16(2006.01)

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/88(2006.01)

H01M 8/0239(2016.01)

H01M 8/0243(2016.01)

C25B 11/03(2006.01)

(56)对比文件

EP 0051437 A1,1982.05.12,

US 5670278 A,1997.09.23,

CN 1759496 A,2006.04.12,

CN 102195047 A,2011.09.21,

审查员 王云军

权利要求书2页 说明书14页 附图16页

(54)发明名称

供在电极中使用的电流密度分布器

(57)摘要

本发明涉及供与电极联用的网状、多孔电流密度分布器,该电流密度分布器适用于向电极的活性层提供电流,所述活性层被提供成接触电流密度分布器的一个面,其中该电流密度分布器包括具有多个导电通路的多孔网,其中这些导电通路中的至少一部分沿着电流密度分布器上的主要电流流动方向延伸。该多孔网在与主要电流流动方向正交的方向中包括多个第一电绝缘体通路。电流密度分布器在电流密度分布器上的主要电流流动的正交方向中的载流量小于在沿着电流密度分布器上的主要电流流动的方向中的载流量。

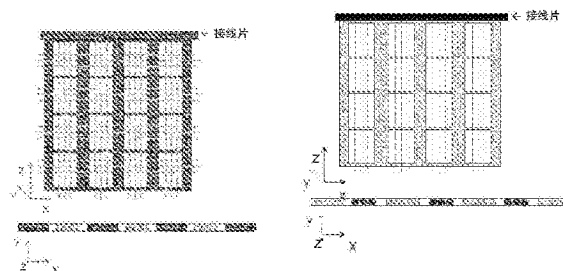


图 3A

图 3B

1. 一种供与具有活性表面的电极联用的网状、多孔电流密度分布器,所述电流密度分布器适用于向所述电极的活性层提供电流,所述活性层被提供成接触所述电流密度分布器的一个面,

其中所述电流沿着所述电流密度分布器的主要电流流动方向流动,其中所述电流密度分布器包括多孔网,该多孔网具有多个导电通路,

其中所述导电通路的至少一部分沿着所述电流密度分布器上的主要电流流动方向延伸,

其特征在于,

所述多孔网在与所述主要电流流动方向正交的方向中包括多个第一电绝缘体通路,

并且在于,所述电流密度分布器在所述电流密度分布器上的主要电流流动的正交方向中的载流量小于在沿着所述电流密度分布器上的主要电流流动的方向中的载流量,其中所述多孔网包括在所述导电通路和/或所述绝缘通路之间的多个开口空间以向所述网提供一孔隙率。

2. 如权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,在正交方向中每长度单位的导电通路的数目小于沿着所述主要电流流动方向的每长度单位的导电通路的数目。

3. 如权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,所述多孔网沿着与所述主要电流流动平行的方向包括具有相对较大横截面的多个第一导电体和具有相对较小横截面的多个第二导电体。

4. 根据权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,所述多孔网沿着所述电流密度分布器上的所述主要电流流动方向包括多个第二电绝缘体通路。

5. 根据权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,沿着所述主要电流流动方向替换地提供导电通路和第二电绝缘通路。

6. 根据权利要求5所述的电流密度分布器,其特征在于,所述导电通路包括多个导电线,并且所述第一和第二电绝缘体通路包括多个电绝缘体线。

7. 根据权利要求5所述的电流密度分布器,其特征在于,所述导电通路在20℃时的导电性为至少 $1.25 \times 10^3 \text{ S/m}$,或为至少 10^6 S/m 。

8. 根据权利要求5所述的电流密度分布器,其特征在于,所述导电通路的电阻率为小于 $8 \times 10^{-4} \text{ 欧姆米}$,或为小于 10^{-6} 欧姆米 。

9. 根据权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,所述电绝缘材料在20℃时具有至少 10^{12} 欧姆米 的电阻率,或具有至少 10^{16} 欧姆米 的电阻率。

10. 根据权利要求9所述的电流密度分布器,其特征在于,所述电绝缘材料提供至少20兆帕的压缩强度,或提供至少55兆帕的压缩强度,或提供至少80兆帕的压缩强度,或提供至少100兆帕的压缩强度。

11. 根据权利要求9所述的电流密度分布器,其特征在于,所述电绝缘材料选自以下组:聚丙烯酰胺、包括聚对苯二甲酸乙二酯的聚脂、包括UHMWPE、HDPE、聚丙烯的聚烯烃、聚醚酮、聚苯硫醚、聚醚酰亚胺(PEI)、脂肪族聚酰胺、包括PTFE、ETFE、FEP、PFA、EFEP、PCTFE的氟塑料、包括以上指示的聚合物中的一者或多者的聚合物基体和加强成份的复合材料,包括玻璃纤维、陶瓷纤维或以上提到的材料中的两种或更多种的任何组合或混合。

12. 根据权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,所述导电材料选自以下组:导

电聚合物、金属合金、钢、不锈钢合金,金属合金包括金、铌、铂、铯、钯、银、铜、镍、锌、钨、钛、铝、锡的合金,不锈钢合金或为奥氏体不锈钢和双相不锈钢。

13.根据权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,所述多孔网包括选自以下组的材料:编织线、针织线、交织线或焊合线、展开网、具有多个孔的板或网筛、具有已被光化学蚀刻或电铸成形出的多个孔以提供导电通路的板。

14.根据权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,所述导电通路具有50 μm 到500 μm 的平均横截面,或具有75-400 μm 、或具有150-300 μm 、或具有200-300 μm 的平均横截面。

15.根据权利要求1所述的电流密度分布器,其特征在于,所述电绝缘体通路具有50 μm 到250 μm 的平均横截面,或具有60-200 μm 、或具有60-150 μm 的平均横截面。

16.一种电极,包括根据权利要求1-15中的任一项所述的至少一个电流密度分布器,其中所述电流密度分布器在所述电流密度分布器上的主要电流流动的正交方向中的载流量小于在沿着所述电流密度分布器上的主要电流流动的方向中的载流量。

17.根据权利要求16所述的电极,其特征在于,所述电极包括催化活性层,所述催化活性层具有与所述电流密度分布器的多个接触点,其中所述催化活性层选自以下的组:一个或多个有机金属化合物、一个或多个无机和/或有机化合物。

18.根据权利要求16所述的电极,其特征在于,所述电极包括催化活性层,所述催化活性层具有与所述电流密度分布器的多个接触点,其中所述催化活性层选自以下的组:一个或多个微生物、一个或多个酶类。

19.根据权利要求16-18中的任一项所述的电极,其特征在于,所述电极是气体扩散电极,该气体扩散电极包括一层布置在所述电流密度分布器的一个面上的气体渗透材料。

20.根据权利要求16所述的电极,其特征在于,包括单个电流密度分布器或多个电流密度分布器。

21.一种电化学电池单元,包括至少一个根据权利要求16-20中的任一项所述的电极。

供在电极中使用的电流密度分布器

[0001] 根据第一权利要求的前序部分,本发明涉及供与电极联用的网状、多孔电流密度分布器,该电流密度分布器适于向电极的活性层提供电流,所述活性层被提供成接触电流密度分布器的一个面,其中该电流密度分布器包括具有多个导电通路的多孔网,其中这些导电通路中的至少一部分沿着电流密度分布器上的主要电流流动方向延伸。

[0002] 电化学反应器是已知的,诸如它们通常包括在双极布置或单极布置中布置的一个或多个电连接电化学单电池单元,单极布置也被称为单极性布置。

[0003] 双极布置发现在固态聚合物电解液技术(例如,PEMFC和PEM电解槽)中的频繁使用。在具有双极布置的电化学电池单元堆叠中,所谓的双极板是放置在两个电池单元之间的导电元件。双极板串联地电连接各毗邻电池单元(“Encyclopedia of Electrochemical Power Sources(电化学电源百科全书)”,ISBN:978-0-444-52745-5)。在电极的活性层内生成或消耗的电子以与电极的平面垂直的方向(y轴)流动,并通过位于一个电池单元的阳极和毗邻电池单元的阴极之间的双极板,这些电子不必在电极的平面中流向在该电极的边缘(接线片)处的(诸)收集点。

[0004] 在单极布置中,形成堆叠/电化学反应器的电化学电池单元被外部地连接。在具有单极布置的原电池单元的电化学反应器/堆叠中,电池单元的阳极使用外部导电元件(例如,电缆、金属线等)电连接到毗邻电池单元的阴极,该外部导电元件附连到沿着电极的边缘或沿着那个边缘的一部分安装的电流馈电器条。电子是通过电流馈电器在阳极的边缘处收集,外部电缆将阳极连接到毗邻电池单元的阴极(“Fuel cells:fundamentals and applications(燃料电池单元:基本原理和应用)”,ISBN 978-0-387-35402-6)。

[0005] 在具有单极布置的电解槽中,形成堆叠的多个交替的正电极和负电极由离子渗透膜隔开。在具有单极设计的电解槽中,形成该堆叠的各电化学电池单元被外部地连接,各正电极并联地电连接,且各负电极也并联地电连接。该装配被浸入电解液池或槽中。具有单极布置的电池单元堆叠需要收集阳极处的电子以及外部地连接到下一电池单元的阴极。电化学电池单元的单极布置发现广泛用于低功率应用和在操作期间可能需要替换出故障的单个电池单元的特殊应用。也就是说,单电极布置准许简单和容易地标识出并替换掉出故障的电池单元,而在双极堆叠中情况并不是这样的(“Fuel Cell Science and Engineering:Materials,Processes,Systems and Technology(燃料电池单元科学与工程:材料、过程、系统和技术)”,ISBN:9783527650248)。在其中阳极和阴极之间的直接接触由于惰性间隔材料的存在而被阻止的具有液体电解液的电化学电池单元的情况下,单极布置也是优选的。然而,选择合适的间隔材料时需要小心,因为间隔材料可能会不必要地增加电池单元的重量和尺寸。

[0006] 单极布置的主要限制在于其相对较高的成本以及电流密度分布器上的功率密度分布可能不规律的事实,其结果是功率密度可能局部不足。在单极布置中,电子电流在电极的平面上传输经过在该电极的相对侧之间的电极的长度,电极的平面连接该电极的电流馈电和电流收集器。已观察到,并非所有电流都看似能够流过整个电极表面并到达沿着其收集电流的边缘。结果,局部欧姆过电势可能相对较高,其会妨碍电解液电池单元的效率。

[0007] 常规的多孔电极和气体扩散电极没有显示出充足的内部导电性来准许在处于电极的边缘的电流收集器处收集大部分电子的问题已通过合并对该电极结构的大部分导电的电流密度分布器来解决。被频繁使用的电流密度分布器包括金属网,该金属网被合并到该电极的在其中电化学反应被执行的有源多孔层中。该网以沿着主电流流动方向的方向及其交叉方向将所需的平面内导电性添加到电极中,并向该电极的电化学活性层提供机械和尺寸支持。由多种合金以厚度和开口区域的广泛组合制成的具有低电阻的金属网格或金属网是商业上可用的。

[0008] 然而,现有的金属网式电流密度分布器尤其当在单电极中使用时存在若干缺点。金属线十分昂贵,并由此大大促成了电极的成本。此外,金属线具有高密度,其结果是在设想某一载流量的情况下,电极的重量可上升到十分高(参见“Fuel cells:fundamentals and applications(燃料电池单元:基本原理和应用)”,ISBN 978-0-387-35402-6,“Encyclopedia of Electrochemical Power Sources(电化学电源百科全书)”,ISBN:978-0-444-52745-5,“Fuel Cell Science and Engineering:Materials,Processes,Systems and Technology(燃料电池单元科学和工程:材料、过程、系统和技术)”,ISBN:9783527650248)。

[0009] EP0.051.437公开了一种电解液电池单元,该电解液电池单元用于从饱和的氯化钠盐溶液生产氯气和氢氧化钠。虽然使用氧气(气体)阴极准许抑制阴极处的不期望的氢分子形成,但氢分子形成仍占用于操作该电池单元的电能消耗的约25%。

[0010] EP0.051.437中公开的氧气阴极包括位于原纤维组成的炭黑-聚四氟乙烯的未烧结网络内的银催化的活性炭颗粒的活性层。活性层的“工作”面覆盖有非对称编织丝网电流密度分布器,该活性层的另一相对面覆盖有多孔、防潮基底材料(例如由PTFE制成)的层。非对称编织丝网电流密度分布器已按以下方式设计:使得该电流密度分布器在一般垂直于电流密度分布器的主电流馈电的方向中比在一般平行于主电流馈电的方向的方向中具有更多导线。一般垂直的线跨越电极的狭窄的(较短的)导电通路。相对于具有0.005英寸(0.127mm)的线厚度的常规对称编织丝网,非对称编织丝网电流密度分布器优选地具有与平行线的从1.5倍到3倍一样多的垂直线,具体有50股/英寸的垂直线和25股/英寸的平行线。应解释成,由于丝网电流密度分布器的非对称结构,可实现在材料和编织成本方面的大量节约,同时可实现高效电流分布和利用其得到的电流通路控制对电流行进方向的控制。

[0011] 然而,EP0.051.437中公开的电流密度分布器存在以下缺点:如果要保证机械和尺寸稳定性以及对活性层的足够支持,则仅在垂直方向中的线的有限部分可被移除。由此,根据EP0.051.437,仅可实现有限的重量和成本减少。

[0012] 因此,需要供在电极中使用的电流密度分布器,该电流密度分布器具有与公知电流密度分布器相比更低的重量,并且可以用降低的生产成本制造,而不会因此而不利地影响该电流密度分布器的尺寸和机械稳定性。

[0013] 本发明因此寻求提供这样的一种电流密度分布器,该电流密度分布器具有与公知的电流密度分布器相比更低的重量,并且可以用降低的成本制造,而且其示出良好的尺寸和机械稳定性。

[0014] 根据本发明,这用示出第一权利要求的特征部分的技术特征的电极来实现。

[0015] 另外,本发明的电流密度分布器的特征在于多孔网在与主要电流流动方向正交的

方向中包括多个第一电绝缘体通路,并且该电流密度分布器在与电流密度分布器上的主要电流流动正交的方向中的载流量小于在沿着该电流密度分布器上的主要电流流动的方向中的载流量。

[0016] 注意,如本申请中所使用的术语“电流密度分布器”意指能够在电极上分布电流并与电极的活性层交换电子的多孔网形式的导电材料。

[0017] 各发明人已观察到,与电流密度分布器上的主要电流流动方向正交地延伸的各导电通路对电流密度分布器上对电流的传导(以及电子传输)几乎没有贡献。各发明人已观察到,将移除正交延伸的导电通路作为降低那个方向中的载流量的手段对电流在电流密度分布器上的分布(如果有的话)几乎没有任何影响。结果,正交延伸的导电通路对向接触电流密度分布器的活性层的电子供应的贡献以及对活性层的性能的贡献将很可能也是可忽略的。因此,可以以不利地影响电流密度分布器上的电流分布的最小风险来减少在与主要电流流动的方向正交的方向中使用的导电材料的量。在实践中,在与主要电流流动方向正交的方向中的较低载流量通常可通过以下方式来得到:在与主要电流流动正交的方向中具有更小的每长度单位导电通路数,或者通过使用在该同一方向中具有更小的平均直径或横截面的导电体。两种测量将都有以下影响:在主要电流流动的正交方向中的材料重量以及电流密度分布器的材料成本两者都可降低。

[0018] 在与主要电流流动的方向正交的方向中补充合并合适数目的电绝缘材料通路确保网状电流密度分布器的机械和尺寸稳定性可被维持在期望范围内或甚至可被改进,而无需对电流密度分布器的重量或成本作出折衷。换言之,简单减少正交方向中的导电通路的数目或大小可有使机械和尺寸稳定性恶化的风险。各发明人已观察到,合并电绝缘体通路未必会使制造电流密度分布器的生产过程复杂化,其也不会以不利的方式干扰电流在电流密度分布器上的流动和分布。本发明中使用的优选电绝缘材料是与导电材料相比具有相对更低的比重(g/cm^3)的材料。

[0019] 各发明人还进一步观察到,减少与主要电流流动方向正交的方向中的导电通路准许增加沿着主要电流流动方向的方向中的载流量,因为附加的导电体通路可被安装在后一方向上,而不必将电流密度分布器的重量和材料成本增加到超过不期望的限制,并且不会使生产过程进一步复杂化。相反,与沿着主要电流流动方向中的增加的载流量相关联的优点在于可在那个方向中实现更高的流量,从而导致整个电流密度分布器上更均匀的电流密度分布。同时,多孔网中的各毗邻导电体之间越小的距离具有以下影响:可实现越均匀的电流密度分配,使得可向存在于与电流密度分配器相关联的活性层中的越大数目的活性部位馈送电能。当在电化学电池单元中使用电流密度分布器时,这是有利的,因为可实现接触电流密度分布器的活性层的更均匀的性能,这一般将导致改善的反应动力学、反应选择性、反应产率、电化学萃取和离子迁移率。由此,通过降低主要电流流动的正交方向中的载流量,可增加沿着主要电流流动的载流量。由此导致的任何机械或尺寸不稳定性可通过在主要电流流动的正交方向中合并电绝缘材料通路来补偿。

[0020] 本发明由此公开了一种电流密度分布器,该电流密度分布器可在示出每单位面积降低的重量和降低的材料成本之间提供最佳折衷,而不会不利地影响机械和尺寸稳定性。此外,可改善在沿着主要电流流动的方向延伸的方向中的载流量,并且因此,可获得电流密度分布器上的更均匀的电流密度分布。具有更均匀的分布意味着可获得电流密度分布器的

整个表面上的更均匀的电流密度,但还可减少具有低电流或没有电流的位置的数目。这在利用本发明的电流密度分布器的应用中具有益处。

[0021] 电流密度分布器中增加的载流量可例如通过使用更大数目的导电通路或者通过增加导电通路的平均直径来实现。

[0022] 为了准许以不利地影响其机械和尺寸的最小风险使电流密度分布器的重量减少最大化,优选在与主要电流流动的方向正交的方向中具有较小的每长度单位导电通路数。通过减少正交方向中与沿着主要电流流动方向延伸的方向相比时的每长度单位导电通路数,可降低电流密度分布器的重量以及材料成本,而不会不利地影响电流流动和电流密度分布器上的电流密度分布。

[0023] 作为在正交方向中具有与沿着主要电流流动的方向相比更小的每长度单位导电通路数的替换或除此以外,沿着与电流流动平行的方向的导电通路的至少一部分还可具有与在与主要电流流动方向正交的方向中的导电通路相比更大的平均横截面。对具有较大平均横截面的导电通路的使用将准许降低导电通路的电阻并增加其载流量,从而使得可确保朝向在电流馈电远程的各部分的电流流动,并可实现电流密度分布器上的更均匀的电流密度分布。同时,可增加开口区域的百分比,这具有以下效果:活性层的接触电流密度分布器的更大表面积可被反应物访问并可用于电化学反应、分离、转化和/或萃取。然而,优选地,导电通路的平均横截面为使得电流密度分布器在厚度方向中的尺寸不会增加得太高,因为这会增加包含与活性层接触的电流密度分布器的电极的尺寸(特别是厚度)。

[0024] 如果设想进一步的重量降低,则多孔网在沿着电流密度分布器上的主要电流流动方向的方向中可包括多个电绝缘体通路。电绝缘通路的存在确保网的机械和尺寸稳定性不被负面地影响,而无需对电流密度分布器的重量和成本进行折衷。

[0025] 电流密度分布器上的电流密度分布的均匀性可进一步通过根据有规律的图案布置导电通路和电绝缘通路来改善。这可例如通过在沿着主要电流流动方向的方向中具有交替的导电通路和电绝缘通路来实现。这还可例如通过根据有规律的几何图案布置导电通路和电绝缘体通路来实现。均匀的电流密度分布对于实现活性层的均匀性能、改善的反应动力学、反应选择性、反应产率、电化学萃取和离子迁移率,并确保电极的均匀的每表面积单位反应产率而言可能是重要的。活性层的越均匀的性能还可导致电解电池单元的越好的总产量,因为它可降低对毗邻的电化学活性部位进行空间抑制的风险。

[0026] 为了实现电流密度分布器的最佳功能,尤其为了确保电流密度分布器和接触电流密度分布器的活性层之间的最佳接触,在提供足够的尺寸和机械强度的同时,电流密度分布器中的导电通路和电绝缘体的布置可使用电流和电势分布建模来优化。

[0027] 本发明还涉及一种电极,该电极包括一个如上所述的电流密度分布器或多个这样的电流密度分布器,其中该电极可以是阳极或阴极或电容电极。本发明还涉及一种气体扩散电极,该气体扩散电极包括以上描述的电流密度分布器,其中该气体扩散电极进一步包括多孔活性层,该多孔活性层接触该电流密度分布器的第一面,并且优选地包括疏水材料层,该疏水材料层沿着该电流密度分布器的相对面布置。在优选实施例中,由于这些电极层中的一个或多个的泡点压力,该电极还用作该电极的一侧上的液相和该电极的相对侧上的气相之间的界线。在另一优选实施例中,该电极被完全地或部分地沉浸在液体电解液中。

[0028] 这样的电极尤其适合于在其中阳极和阴极被自由电解液液相隔开的电化学电池

电源中使用。因此,本发明还涉及一种电化学电池单元,该电池单元包含如上所述的电极中的一者或多者。

[0029] 本发明的电流密度分布器还可例如用作多层电极(阳极或阴极)的组件,其电化学活性层包括高聚物粘结电化学活性颗粒。

[0030] 本发明进一步涉及一种电化学电池单元,该电化学电池单元包括至少一个电极,该至少一个电极包括电流密度分布器。本发明尤其涉及一种电化学电池单元,该电化学电池单元在单极布置中包括多个这样的电极。

[0031] 术语“电化学电池单元”指的是由至少一个正电极和至少一个负电极组成的设备,由于既存在通过离子方式将该至少一个正电极和至少一个负电极连接的离子导电通路(电解液),又存在将至少一个正电极和至少一个负电极电连接的电负载(能够消耗电子流动或施加电子流动),在该至少一个正电极和至少一个负电极之间建立有电压差(也被称为电动势)。

[0032] 注意,在本发明的范围内,术语“电化学电池单元”可指代用于将化学能转化成电能的设备,例如原电池单元。原电池单元通常包括两个或更多个电极(至少一个为阳极,至少一个为阴极),这些电极按使得总氧化还原反应产生电动势的方式来布置。如在公开本发明时使用的术语“燃料电池单元”意指其中燃料与氧化剂之间的反应将该燃料的化学能直接转化成电能而无需燃烧的原电池单元。

[0033] 在本发明的范围内,术语“电化学电池单元”还可指代用于通过电解作用将电能转化成化学能的设备(即电解电池单元)。电解电池单元通常包括两个电极,这两个电极按使得总氧化还原反应产生电动势的方式来布置。如在公开本发明时使用的术语“电化学电池单元”还可指代供在电化学非法拉第过程或者静电分离或萃取过程(例如,电容去离子作用)中使用的设备。

[0034] 配备有一个或多个电极(该一个或多个电极都包括以上描述的本发明的电流密度分布器)的电化学电池单元的应用领域包括:供在电化学转换系统中使用的电化学电池单元,例如其中燃料和氧化剂之间的反应将该燃料的化学能直接转换成电能的燃料电池单元;电解作用;在电合成反应中,例如用于产生氢气、过氧化氢,共同产生化学能和电能;电解提取;金属空气电池;在生物电化学系统中,诸如微生物燃料电池单元、微生物电解电池单元、生物电合成反应;在电化学分离过程中,例如电容去离子,其适用于通过在两个多孔碳电极上施加电位差来对水进行去离子。将阴离子从水中移除,并将其存储在正极化电极中。同样,将阳离子存储在负极化电极中。

[0035] 本发明在示出本发明的优选实施例的附图以及附图描述中进一步阐明。

[0036] 在附图中,出于说明性的目的,一些元素的大小可被夸大且不按比例地绘制。尺寸和相对尺寸并不必对应于对本发明的实施的实际减少。

[0037] 在以下描述中,权利要求书中也使用的术语“接触”不应当被解释为仅限于直接连接。它意味着在输出与输入之间存在通路,该通路可作为包括其它设备或装置的通路。“接触”可意味着两个或更多元件直接的物理或电接触,或者意味着两个或更多元件没有彼此直接接触但仍然共同合作或彼此相互作用。

[0038] 图1a和1b示出分别包括平纹编织材料和纱罗编织材料的电流密度分布器的图解示例。

[0039] 图1c和1d示出分别包括平纹编织材料和纱罗编织材料的电流分布器的图解示例,其中导体在与主要电流流动方向平行的方向中的部分具有与导体的另一部分相比相对更大的平均横截面。

[0040] 图2a示出网中的“开口区域”是什么意思。

[0041] 图2b示出本发明的电流分布器的示例的视图,该视图示出y或厚度方向。

[0042] 图3a示出分别包括平纹编织材料和纱罗编织材料的电流分布器的图解示例,其中在与主要电流流动方向平行的方向中的通路部分由隔电材料制成。在图3b中,非导电纱线已被编织/交织到穿孔的导电箔中。

[0043] 图4a、5a、6a和7a示出使用以上描述的计算模型在电流收集器的x方向和z方向中计算出的电流密度分布,该电流收集器在沿着主要电流流动的方向的z方向中分别具有在10cm长度上均匀分布的10根导电线,并且在与电流的主要流动垂直的x方向中分别具有在10cm长度上均匀分布的10根、15根、20根和30根导电线。图4b、5b、6b和7b示出分别对应于图4a、5a、6a和7a的电流收集器的电流密度分布。

[0044] 图8a、9a和10a分别示出电流密度分布器上的电流密度分布,该电流密度分布器在与主要电流流动方向垂直的方向(x轴)中具有在10cm长度上均匀分布的10股非导电塑料,并且在沿着主要电流流动的方向(z轴)中分别具有在10cm长度上均匀分布的15股、20和30股导电线。图8b、9b和10b示出沿着z轴的相应电流密度曲线图。

[0045] 图11a-13a示出电流密度分布器的电流密度分布,该电流密度分布器在与主要电流流动方向垂直的方向(x轴)中具有厚度分别为2mm、1mm和0.5mm的多个导电线,而其余的导电线具有0.25mm的厚度。图11b-13b示出沿着z轴的相应电流密度曲线图。

[0046] 图14a-16a示出电流密度分布器的电流密度分布,该电流密度分布器在与主要电流流动方向垂直的方向(x轴)中具有厚度分别为2mm和0.25mm的多根导电线,并在沿着主要电流流动方向的方向(z轴)中具有厚度分别为2mm、1mm和0.5mm的多根导电线,其余的导电线具有0.25mm的厚度。图14b-16b示出沿着z轴的相应电流密度曲线图。

[0047] 图17表示包括混合金属和塑料网的电流密度分布器。

[0048] 图18示出包括本发明的电流密度分布器的电极的视图,其中该电流密度分布器包括沿着用于馈送电流的顶部的接线片。

[0049] 在这些附图和示例中,假设主要电流流动的方向为z轴,与主要电流流动正交的方向为x轴。电流密度分布器和包含电流密度分布器的电极的最小尺寸或厚度为y轴方向。附图中的尺寸是说明性的,并且不是按比例。

[0050] 图1a-1e中示出的电流密度分布器包括容纳一个单多孔网10或者若干多孔网10的阵列的环形导电框1。取代环形外壳,可使用诸如例如图4中示出的其他配置,其中电流是沿着接线片馈送的,该接线片仅沿着电流密度分布器的第一侧2的部分延伸。应理解,接线片的尺寸(即,其沿着第一侧2的高度和长度)可取决于所设想的对电流密度分布器的使用而改变。

[0051] 该框的第一侧2使用电流馈电器3连接到电能源,以用于向电流密度分布器供应电能。假设电流按箭头所指示的方向从馈电器3流动到与第一侧2相对的侧4,在侧4,电流可被收集。然而,框1可被限制于被安装在电流密度分布器的相对侧的电流馈电器3和电流收集器4。

[0052] 网10包括多个导电通路5、15、25,这些导电通路可彼此连接或彼此接触或不取决于多孔网的特性。导电通路5的至少一部分沿着电流密度分布器上的主要电流流动方向延伸。网10可包括沿着电流密度分布器上的主要电流流动方向的正交方向延伸的多个导电通路15。网10可在主要电流流动方向的正交方向进一步包括多个电绝缘体通路6。网10还可在沿着主要电流流动方向的方向包括多个电绝缘体通路7。网可主要在x和z方向中延伸,但它也可在y方向中延伸,如图2b所示出的。该网可以是正方形网,但也可使用其他几何形状。网的几何形状一般将随着材料的特性而改变,如以下所描述的。

[0053] 在本发明的范围内,“网”的意思是纤维、条状物或细丝的编织的、针织的、交织的、焊合的、y展开的网。单词“网”意指包括具有基本上矩形形状和取向的导电线和绝缘线的正方形网(如图17中所示出的网),但网也可以是管状或线圈状薄膜,或呈其他形状的三维材料。在板、薄片、金属箔、薄膜或筛网子中,可例如使用光化学蚀刻或电铸成形来创建洞。在利用穿孔的板、薄片、金属箔、薄膜、筛网子或编织材料来制造的情况下,沿着主要电流流动方向延伸的通路一般将基本上平行于主要电流流动方向行进,并且在主要电流流动方向的正交方向中延伸的通路一般将基本上垂直于与主要电流流动方向延伸。同样,沿着主要电流流动方向延伸的通路一般将基本上垂直于与在主要电流流动的正交方向中延伸的通路行进。在利用编结、交织或展开网来制造的情况下,这些孔可具有在某种程度上不规则的形状,并且可被不规则地定位,并且有两种或更多种不同形状的孔可被呈现。同样,沿着主要电流流动方向延伸的通路一般将在与主要电流流动方向成 $>90^\circ$ 的角度下延伸,并且在主要电流流动方向的正交方向中延伸的通路一般将在与主要电流流动方向成 $<90^\circ$ 的角度下延伸。同样,沿着主要电流流动方向延伸的通路可能但通常不会基本上垂直于在主要电流流动的正交方向中延伸的各通路行进。在利用具有开口结构的编织材料、筛网子或板来制造的情况下,孔通常将根据几何图案来布置。这些孔在网的x方向中可被均匀地间隔开,但不规则的间隔也是可能的。根据另一优选实施例,这些孔在网的z方向中可被均匀地间隔开,但不规则的间隔也是可能的。多孔网可以是各向同性的材料或各向异性的材料。

[0054] 编织材料可例如是平纹织物(也被称为波纹织物、亚麻织物或平纹皱织物)、纱罗织物(也被称为交织物或纱罗组织),换言之,编织材料可使用技术人员已知的基本编织过程制成。在图1a和1b中分别示出了平纹织物和纱罗织物的示例。平衡的平纹织物是其中经线和纬线由有相同尺寸和相同数目的每cm纬数(如每cm纬密)的细线制成的织物。编织材料也可以是纱罗织物,其中经线纱线被成对布置并被缠绕在纬线纱线的周围,从而将纬线稳固地保持在提供强且薄纱的织物的位置处。纱罗织物产生几乎没有纱线滑脱或细线误置的开口织物。

[0055] 适于与本发明联用的其他类型的网包括由导电材料制成的经穿孔的筛网子、薄片、板、薄膜或金属箔,并且在垂直于电流流动的方向中交织有多根非导电材料线或细线,以便确保机械和尺寸稳定性。适于与本发明联用的又一些类型的网包括由非导电材料制成的经穿孔的薄片、板或金属箔,并且在与电流流动平行的方向中交织有多根导电材料线或细线。适于与本发明联用的另一些类型的网包括印刷在经穿孔的薄片、金属箔或板上的导电材料行/线,其平行于电流流动方向延伸。

[0056] 用于产生编织、交织、编结网或筛网子的材料可包括多个导电材料和电绝缘材料的纤丝(filament)、单纤丝(mono-filament)或多纤丝(multi-filament)、纤维(fiber)、纱

线(yarn)、细丝(thread)、纤维束(tow)、线(wire)或电缆(cable)。因此,“导电通路”和“电绝缘通路”被理解为包括导电材料的线、纤丝、单纤丝或多纤丝、纤维、纱线、细丝、纤维束、绳(rop)或电缆。细线被理解为包括纤丝、缠绕在一起的纤丝组或通过将短纺织纤维纺成或缠绕成连续线股而形成的丝状长度。线被理解为单个、细的、可弯曲的细线、线股或金属条,其可以是圆柱形的,但也可具有另一形状。纱线被理解为意指互锁纤维的连续长度。纤丝、缠绕在一起的纤丝组或通过将短纺织纤维纺成或缠绕成连续线股而形成的丝状长度。线股被理解为包括并行缠绕、编织或布置的多个纤维或纤丝以形成供进一步缠绕或编成纱线、细线、绳或绳索的单元。

[0057] 在本发明中,优选使用导电材料线。

[0058] 在本发明的电流密度分布器中的导电线特性和数目被选择为使得导电线15在电流密度分布器上的主要电流流动方向的正交方向(在图1a和1b中为x方向)上的载流量小于在沿着电流密度分布器上的主要电流流动方向的方向(在图1a和1b中为z方向)上的载流量。

[0059] 因为在电极上的主要电流流动正交的方向中每长度单位导电线15的数目小于沿着主要电流流动方向的每长度单位导电线5的数目,因此可实现此在实用示例中,这意味着与主要电流流动方向正交的网的每cm导电线15的数目小于沿着主要电流流动方向的网的每cm导电线5的数目。这可通过使用以下编织网来实现:在该编织网中,导电线在正交方向中的部分已被替换为电绝缘体细线。

[0060] 根据优选实施例,在沿着电极上的主要电流流动方向中的每长度单位导电线5、25的数目相对于在主要电流流动方向的正交方向中的每长度单位的导电线的数目被增加了,以确保在沿着主要电流流动的方向中的载流量可被增加,并且朝向电流密度分布器中在远离电流馈电的位置的各部分的电流流动可被改善。

[0061] 作为增加沿着主要电流流动方向的方向中的导电线的数目的替换或除此以外,在沿着主要电流流动的方向的方向(在图1d和1e中为z方向)中的导电通路或线25的至少一部分具有相对更大的平均横截面,并且在沿着电流流动方向中的导电通路或线5的至少一部分具有相对较小的平均横截面。具有相对较大平均横截面的线25确保在沿着主要电流流动方向中的载流量可被增加,并且可确保朝向电流密度分布器的在远离电流馈电的位置处的各部分的电流流动。

[0062] 导电通路或线5、15、25的平均直径或横截面可在大范围内改变,但优选地在从50 μ m到500 μ m的范围内改变,优选地在75-400 μ m的范围内改变,更优选地在100-300 μ m的范围内改变,最优选地在150-250 μ m的范围内改变,但也可使用具有更大或更小横截面(例如100或250 μ m)的通路。对于较小的横截面,线数可被增加,同时保持高比例的开口区域。

[0063] 可实现进一步的重量和成本降低,因为在沿着主要电流流动方向的方向(在图1e中为z方向)中的通路的至少一部分由电绝缘材料制成。这些细线上可忽略的电流流动可通过在其他区域中增加每单位长度导电线的数目或通过插入具有较大平均横截面的导电线来补偿。

[0064] 在选择导电通路和电绝缘体通路的布置、数目、形状和尺寸时,本领域的技术人员将考虑到可在整个电流密度分布器上保证充足的电流流动,以使得可获得足够均匀的电流密度分布,而无需过多在多孔网的机械和尺寸稳定性上进行太多折衷。技术人员还将注意

到,该网所提供的开口区域的百分比足够大,并且开口空间的尺寸将实现以下:电流延伸到网的孔表面的期望部分,优选地在实际上孔表面的整个部分上延伸。通过这种方式,可保证毗邻电流密度分布器设置的活性层的期望部分可与电解液接触,并且可被电流抵达。在实践中,网通常包括每cm在10和50之间的数目的导电线,优选地包括在10和40之间的数目的导电线,更优选地包括在10和30之间的数目的导电线,最优选地包括在10和20之间的数目的导电线。然而,也可使用更大或更小数目的导电线。

[0065] 在形成电流密度分布器的网中,导电线和电绝缘线可按随机方式布置。类似地,多孔网中的孔可按随机方式布置。在一些情况下,这可导致用于并非如可期望的那样规律的反应的电流密度分布和开口区域,并且电极的活性层的非均匀性能可能更难以实现,但情况并非一直如此。因此,优选地,导电线5、15、25和非导电线6、16是根据规则的几何图案来布置的,如图1和3所示。由此,毗邻的电绝缘材料细线之间在x方向上的距离可与在z方向中的距离相同,或者其可以是不同的。毗邻的电绝缘材料细线之间分别在x或z方向上的距离在整个网上可以是恒定的,或者可根据规则图案而改变。类似地,毗邻的导电材料细线之间在x方向上的距离可与在z方向上的距离相同,或者其可以是不同的。毗邻的导电材料细线之间分别在x或z方向上的距离在整个网上可以是恒定的,或者可根据规则图案而改变。在按需使用电解电池单元的情况下,导电线5、15、25和非导电线6、16也可按随机方式布置。

[0066] 优选的多孔网是呈现足够大百分比的开口区域以便确保反应物可渗透多孔网并接触电化学活性层的那些多孔网。因此,电流密度分布器通常将具有开口结构,尤其是在x-z平面中具有开口结构。正方形网的开口区域的百分比可通过以下公式I来表示(参见图2)。

$$[0067] \quad \text{开口区域百分比} = \frac{\sum_{i=1}^n A_{i, \text{open}}}{\sum_{i=1}^n A_{i, \text{total}}} \times 100 \quad \text{公式I}$$

[0068] 对于非正方形网的更概括的示例,开口区域的百分比由开口区域的表面与开口区域和封闭区域的和的比来表示。尤其优选的多孔网是那些具有至少48%(优选地在60-80%的范围内)的开口区域的多孔网。

[0069] 活性层接触电流密度分布器的接触位置,将活性层的区域与反应介质屏蔽,并由此有局部地降低可由电解电池单元实现的反应率的风险。然而,本领域的技术人员将能够按以下方式来选择开口区域的百分比:使得在一方面提供足够尺寸和机械稳定性以及提供活性层的足够大的可用反应表面之间实现最佳折衷。在实践中,这意味着技术人员将能够选择合适的每单位长度的导电通路和电绝缘通路的数目以及合适的平均横截面,以实现在一方面的足够的尺寸和机械稳定性和另一方面的活性层的足够大的可用反应表面之间的最佳折衷。

[0070] 为了实现尽可能大的开口区域,同时保持良好的尺寸稳定性,优选地导电线和电绝缘体线具有大致相同的平均横截面,并且在沿着主要电流流动方向和与主要电流流动正交的方向中呈现相似数目的导电线和电绝缘体线。相似意指导电线与电绝缘体线之比为1:1.5,优选地为1:1.25,更优选地为1:1.1,最优选地为1:1。

[0071] 根据本发明的电流密度分布器的尺寸可在大范围内改变,但优选地导电材料和绝缘材料被选择为使得电流密度分布器在y方向中的平均厚度为至少100 μm (优选为至少120 μm)以便确保足够的尺寸稳定性。电流密度分布器的平均厚度通常不大于750 μm ,且小于600 μm 是优选的,并且小于500 μm 或甚至小于400 μm 尤其优选。在有较大平均厚度的情况下,电极

的厚度有变得过高的风险,而在有若干电极被安装在电解电池单元中的情况下,电解电池单元所占据的空间可变得很大。更优选地,电流密度分布器的厚度在150–400 μm 的范围内改变,具体在200–300 μm 的范围内改变。该范围在使电阻最小化和提供足够大比例的开口空间之间提供最佳折衷。

[0072] 在本发明的范围内,导电通路可包括各种各样的导电材料。适于用作本发明的导电体的材料包括在20℃和大气压力时有至少 $1.25 \times 10^3 \text{ S/m}$ 的导电性的固态材料。导电通路的电阻率优选地小于 8×10^4 (–4) 欧姆米,更优选地小于 10^6 (–6) 欧姆米。因此,在本发明的范围内,“导电体”被理解为意指在20℃和大气压力时具有至少 $10^6 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ 的导电性并优选具有小于 8×10^4 (–4) 欧姆米的电阻率的材料。然而,在为导电通路使用为覆盖有导电材料的电绝缘体线的材料时,以上所述的材料属性可以是不同的。

[0073] 适于与本发明联用的导电材料的示例包括而不限于:掺杂或未掺杂导电材料的固有导电聚合物、金属合金(例如,金、铌、铂、铯、钡、银、铜、镍、锌、钨、钛、铝、锡的合金),但也可使用纯金属。优选的导电材料包括不锈钢合金,更优选地为奥氏体不锈钢和双相不锈钢。双相不锈钢通常包含大致22–25重量百分比的铬和5重量百分比的镍、一些钼和氮。当与奥氏体不锈钢相比时,双相钢可因其高产量强度和对氯化物的抗应力腐蚀开裂性而被偏好。奥氏体不锈钢可因其优于双相不锈钢的抗腐蚀性并因其低磁特性而被偏好。奥氏体不锈钢和双相不锈钢因其良好的抗腐蚀性和最小的磁特性而被偏好。固有导电聚合物由于其化学结构本质性质而导电。适于与本发明联用的固有导电聚合物的示例包括聚酯纤维(3,4-乙烯二氧噻吩)(PEDOT)、聚吡咯、聚苯胺(PANI)、聚乙炔、聚对亚苯、聚对亚苯乙烯、聚噻吩、聚芴。

[0074] 在考虑反应介质中的期望化学电阻、和/或期望电化学稳定性和抗腐蚀性、设想的操作条件(具体为操作电压范围、电流范围、电解液合成物(具体为反应介质中存在的pH和离子))的情况下,技术人员将能够选择最合适的导电材料。

[0075] 合适的导电材料优选地提供足够高的抗张强度,以提供期望的强度/硬度/刚度/抗变形能力,并令使用期间以及电流密度分布器的材料的温度升高的情况下的变形风险最小化。因此,偏好的导电材料优选地提供至少120兆帕的抗张强度,更优选地提供高于190兆帕的抗张强度,最优选地提供高于300兆帕的抗张强度,具体为提供至少450兆帕的抗张强度。极限抗张强度或扯断强度意指使材料在根据ISO 527或ASTM D638测得的拉伸应力下断裂所需的每单位面积力(兆帕或磅/平方英寸(Mpa或psi))。屈服强度或屈服点被定义为使材料开始塑性变形的应力。

[0076] 在本发明的范围内,电绝缘材料被理解为包括在20℃具有高于 10^{12} 欧姆米(优选为高于 10^{16} 欧姆米)的电阻率的那些材料。

[0077] 有各种各样的电绝缘材料适于与本发明联用,例如聚丙烯酰胺、聚脂、聚烯烃、聚醚酮、聚苯硫醚(PPS)、聚醚酰亚胺(PEI)等。聚烯烃纤维的合适示例包括UHMWPE、HDPE、或聚丙烯等。聚脂纤维的合适示例包括聚乙烯对苯二甲酸酯(PET)。其他合适的材料包括氟塑料(fluoroplastic),例如PTFE、ETFE、FEP、PFA、EFEP、PCTFE、脂肪族聚酰胺。上述材料可单独或按任何组合来使用。此外,电绝缘通路可包括由玻璃、陶瓷、矿物纤维、碳纤维等按以上提到的塑料纤维的合适比率制成的纤维。因此,供用作电绝缘通路的合适材料是由复合材料(包括以上指示出的聚合物中的一个或多个的聚合物基体)和增强组分(诸如分布在其中的玻

玻璃纤维、陶瓷纤维、碳纤维)制成的单纤丝或细丝。

[0078] 偏好的电绝缘材料是提供足够高的抗张强度以及结合足够的抗压性以使电流密度分布器在使用期间变形的风险最小化的那些电绝缘材料。偏好的材料是提供至少15兆帕的张力的那些材料,更优选地为提供至少40兆帕的张力的那些材料,最优选地为提供至少55兆帕的张力的那些材料,具体为提供至少100兆帕的张力的那些材料。偏好的材料提供高于20兆帕的强度,更优选地提供高于55兆帕的压缩强度,最优选地提供高于80兆帕的压缩强度,具体地提供高于100兆帕的压缩强度。抗张强度或扯断强度意指使材料在根据ASTM D882或ASTM D412测得的拉伸应力下断裂所需的每单位面积力(兆帕或磅/平方英寸(MPa或psi)),这取决于材料特性。电绝缘体通路优选具有50 μ m到250 μ m的平均横截面,优选地具有60-200 μ m的平均横截面,更优选地具有60-150 μ m的平均横截面。

[0079] 由此,优选地,电流密度分布器选自由金属类型、金属塑料类型、混合金属类型、混合金属塑料类型、混合金属金属类型、混合金属金属塑料类型、金属和其他非金属导电材料(诸如,导电的聚合物和导电的碳,例如石墨、字形和奈米碳管)的混合物、或非导电材料(诸如塑料)、多孔导电网和其任何组合所组成的组。

[0080] 根据本发明的另一优选实施例,电流密度分布器还可包括多孔导电网,例如碳电极(例如,沥青粘结碳电极或碳泡沫)、金属铸电极或金属电极(例如,穿孔金属片、编织金属材料、金属网、金属筛网、金属绳索、金属泡沫或导电网络或阵列)。对多孔导电网的材料的选择取决于应用的要求。合适的材料包括不锈钢和镍。多孔导电网中的孔尺寸优选在149 μ m到840 μ m的范围中。根据另一优选实施例,电流密度分布器还包括经过化学处理或热处理的多孔导电网以例如避免强酸性电解液中的腐蚀。

[0081] 根据本发明的又一优选实施例,电流密度分布器还包括与电流密度分布器直接接触的多孔导电网,该多孔导电网是具有甚至更高的导电性(其将把电子从多孔导电网取走,并使电子往返于多孔导电网)的导电材料。

[0082] 本发明提供一种电流密度分布器,该电流密度分布器在一方面考虑电流密度分布器中的开口区域的空间使电流密度分布器的基本上整个表面积上的电流流动最大化、优化电流密度分布器的表面上的电流分布以及在另一方面保持电流密度分布器的材料成本和重量尽可能低同时仍保证足够的机械和尺寸稳定性之间提供最佳折衷。本发明提供一种电流密度分布器,该电流密度分布器能够提供改善的电流密度分布,因为其配置准许降低将由欧姆极化造成的内部电流损失。

[0083] 本发明还涉及一种气体扩散电极,该气体扩散电极包括如上所述的至少一个电流密度分布器或多个这样的电流密度分布器,其中该电极可以是阳极或阴极。活性层被布置到电流密度分布器的一个面上,疏水或防水层被布置到电流密度分布器的相对面上。根据本发明,电流密度分布器的整个面可分别被活性层、疏水层覆盖,或者仅其一部分分别被活性层、疏水层覆盖。类似地,本发明的电流密度分布器可布置到活性层的表面的一部分上,但优选地被布置到活性层的整个表面上。“防水层”(WRL)被理解为包括以下层:该层具有以对气体的孔隙率与气体接触的外表面,并具有防止含水电解液泄露到气体扩散层的外表面的能力。“电化学活性层”是发生电化学反应的层,该层具有高导电性和对气体和电解液的孔隙率,并在一个表面上具有与电解液的分界面,并在另一表面上具有与防水(疏水气体扩散)层的分界面。

[0084] 在以下的示例和比较示例中进一步阐明了本发明。

[0085] 以下示例利用如图4所示的具有正方形几何形状的电极和电流密度分布器以及包含这样的电极的电化学半电池单元。电化学半电池单元包含电流密度分布器。该电流密度分布器包含正方形多孔网,该多孔网包括在网的z方向中延伸的多个导电材料线,以及在网的x方向中延伸的多个导电材料线。该网由具有0.25mm的平均横截面的多个导电线组成。电流密度分布器在x方向和z方向的尺寸分别为10cm×10cm,并且在y方向的尺寸为0.25mm。电流密度分布器被安装在导电框中。假设电流在箭头所指示的方向(z方向)中流动。导电材料的接线片被安装在该框的沿着其向电流密度分布器馈送电流的一侧处。接线片在x方向和z方向的尺寸分别为11cm×1cm,并且在y方向的尺寸为0.25mm。电解液与电化学活性层完全接触,由此具有10cm×10cm的尺寸(x方向和z方向)并具有0.5cm的厚度(y方向)。电化学活性层的厚度被设在0.25mm处,以匹配电流密度分布器的厚度。

[0086] 一层电催化活性材料(具体为多孔活性碳材料的矩阵)已被布置在电流密度分布器的一个面上。活性材料部分地在多孔电流密度分布器的孔中延伸。活性层被认为与电解液直接接触。

[0087] 电流密度分布器上的电流密度分布是使用可从Comsol(荷兰)获得的COMSOL多物理主电流分布假定(COMSOL Multiphysics primary current distribution premise)来计算。已作出以下假设:电流从电流密度分布器的通过受到电流密度分布器的欧姆电阻的控制。假设电解液内的离子浓度是均匀的,则毗邻电解液的电极和电流密度分布器被认为是等电位表面。由电极动力学造成的活性过电势和由质量转移造成的浓度过电势已被忽略。这些电极被认为是完美的导体,电极电势(Φ_M)被假设为是恒定的。这些电极的外表面被认为是绝缘的($\nabla\Phi_s = 0$)。电解液的传导性(κ)和这些电极上的电解液电势(Φ_s)被假设为是恒定的。电极被认为是非均衡的,这是 $E > E_{eq}$ 。电解液和电极两者都遵守欧姆定律($\vec{j} = -\kappa \nabla\Phi_s$,其中j指电流密度)。

[0088] 静止模型考虑在涉及电流密度分布器、电化学活性层和电解液的分界面处的主电流密度分布的溶解。

[0089] 假设通过接线片施加20mA的放电电流。平衡电势 $\Phi_s + \Phi_M = 0.7V$ 。该条件在电化学活性层和电流密度分布器之间的边界处是高效的。电流密度分布器的导电性被假设为 $4.8 \times 10^6 S m^{-1}$,该值表示由良好导电的材料(诸如,不锈钢、铜、奥氏体钢等)制成的电流密度分布器。电化学活性层的导电性为 $9.5 \times 10^2 S m^{-1}$,该值表示半导体材料,诸如石墨、活性碳和其他形式的非晶碳。电解液的导电性为 $10 mS cm^{-1}$ 。

[0090] 示例1:每长度单位导体数目对多孔电极的电流密度分布器上的电流分布密度的影响。

[0091] 示例1使用基于三维模型的计算建模示出在x方向(即垂直于主要电流流动方向的方向)中的每长度单位导体的数目对多孔电极的电流分布密度曲线图的影响。

[0092] 在z方向,10根线均匀地分布在10cm的长度上。

[0093] 这些线以距彼此规则距离处设置。在垂直于主要电流流动的x方向中的导电线数目如下改变:在10cm的长度上分别提供10、15、20和30根线。这些线以距彼此规则距离处设置,使得具有规则矩形图案的网被获得。

[0094] 图4a、5a、6a和7a分别示出与在z方向中具有在10cm的长度上均匀分布的10根导电

线并在x方向(垂直于主要电流流动)中分别具有在10cm的长度上均匀分布的10根、15根、20根和30根导电线的电流密度分布器相对应的电流密度分布。图4b、5b、6b和7b示出分别与图4a、5a、6a和7a的电流密度分布器相对应的沿着电化学活性层的z轴的电流密度曲线图。

[0095] 从图4b-7b可领会在垂直于主要电流流动的方向中每长度单位存在的导电线数对电流密度或其在电极上的分布不具有显著的影响。

[0096] 示例2:每长度单位导电体数目对多孔电极的电流密度分布器上的电流分布密度的影响。

[0097] 电流密度分布器中每长度单位的线数在z方向(尤其在主要电流流动平行的方向中)如下改变:在10cm的长度上分别分布15、20和30根线。在x方向,10根线均匀地分布在10cm的长度上。

[0098] 图8a、9a、10a分别示出在x方向中(垂直于主要电流流动)具有均匀地分布在10cm的长度上的10根导电线,并且在x方向中(垂直于主要电流流动)分别具有均匀地分布在10cm的长度上的15、20和30根导电线。

[0099] 图8b、9b、10b示出分别与图8a、9a和10a的电流密度分布器相对应的沿着电化学活性层的z轴的电流密度分布图。

[0100] 从图8b-10b可领会,改变在与主要电流流动平行的方向(z方向)中的每长度单位的导电体数目对跨电极的电流密度分布具有显著的影响。图8c与图9c的对比示出增加在与主要电流流动平行的z方向中的导电线的数目会改善电流密度分布器上的电流密度分布的均匀性。因此,电化学活性层的位于电极的其他位置上越小的区域将具有越大的电流密度,并且跨电极的电压降可被降低。跨电极的较小的电压降呈现出以下优点:当在化学反应中被使用时,动力学反应率和反应选择性可被改善为优于跨电极具有较大电压降的各电极。

[0101] 从图8a和8b可观察到,对于在与主要电流流动方向平行的方向中较小的每长度单位的线数,在z方向中的电流密度量级在电极的一些区域(例如 50 A m^{-2})中比在其他区域中更高。在实践中,这意味着,电化学活性层的位于电极的相对侧上的大区域将必须以相当低的电流密度(例如,以 $z=0$)操作。该影响与跨电极的大电压降相关联。跨电极的大电压降呈现出以下问题:当在化学反应中使用,动力学反应率和反应选择性与跨电极具有较小电压降的电极相比将更差。

[0102] 示例3

[0103] 示例2被重复,其中电流密度分布器在x方向和z方向两者中均具有导电线。在x方向和z方向两者中,使用两种类型的导电线,即具有较小横截面的线和具有较大平均横截面的线(见图11a)。图11a示出以下示例:在该示例中,在x方向和z方向中的较厚的线两者均具有2mm的平均横截面,并且较小的线具有0.25mm的平均横截面。图12a和13a示出以下示例:在该示例中,在垂直于主要电流流动的x方向中的较厚的线具有2mm的平均横截面,而在与主要电流流动平行的z方向中的较厚的线分别具有1mm和0.5mm的平均横截面,并且在x和z方向中的较小的线两者均具有0.25mm的平均横截面。在图11b-13b中示出了电流密度曲线图。

[0104] 从该模型可推断出,用由电绝缘体制成的线来替换在垂直于主要电流流动的方向中的导电线与移除导电线相比对沿着z轴的电流密度分布和电流密度曲线图具有相似的影响。因此,该模型示出在垂直于主要电流流动方向的x方向中的较厚的线是电极上的电流流

动中不可缺少的,并且在设想有降低的重量和材料成本的电流密度分布器和电极的情况下,可将该这些较厚的线移除,同时维持类似的电化学性能。然而,用由电绝缘体制成的线来替换导电线与只是将电绝缘体线移除的情况相比时将改善机械和尺寸稳定性。

[0105] 示例4

[0106] 示例3被重复,其中在x方向和z方向两者中的较厚的线具有2mm的平均横截面,并且较小的线具有0.25mm的平均横截面。在z方向中的较厚的导电线的平均横截面如下改变:图14a为2mm,图15a为1mm,图16a为0.5mm。

[0107] 从图14b-16b中示出的电密度曲线图可推断出,增加在沿着主要电流流动方向的z方向中的厚线的平均横截面显著地改善了电流密度分布器的性能。因此,插入塑料线以替换z方向中的厚金属线仅在不希望产品选择性或性能优先于电极成本和重量的情况下才是可取的。

[0108] 根据每个模型结果,由于x方向中的厚线不是通过电极分布电流所不可缺少的,因此这些厚线将被移除,从而按与示例2中遇到的结果类似的方式提供电流密度分布器,并由此提供重量较轻且较不昂贵同时维持相似的电化学性能的电极。

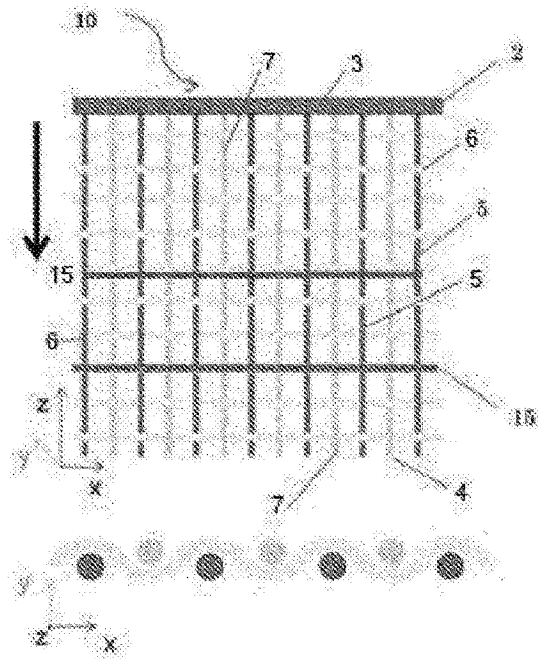


图1A

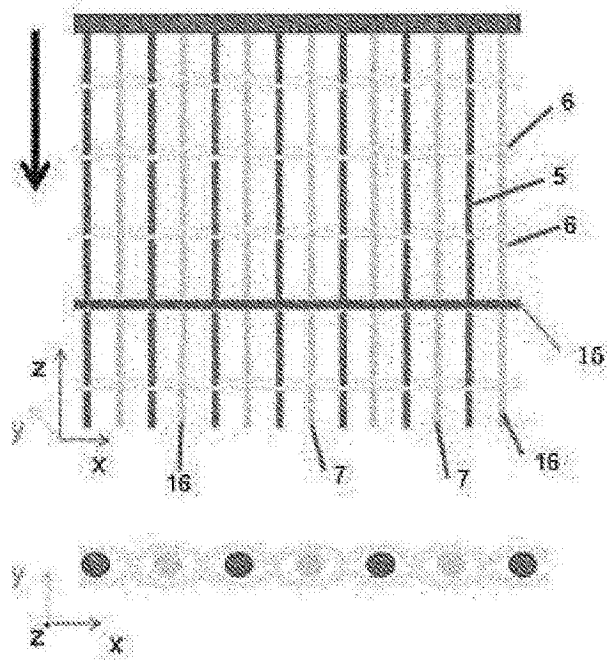


图1B

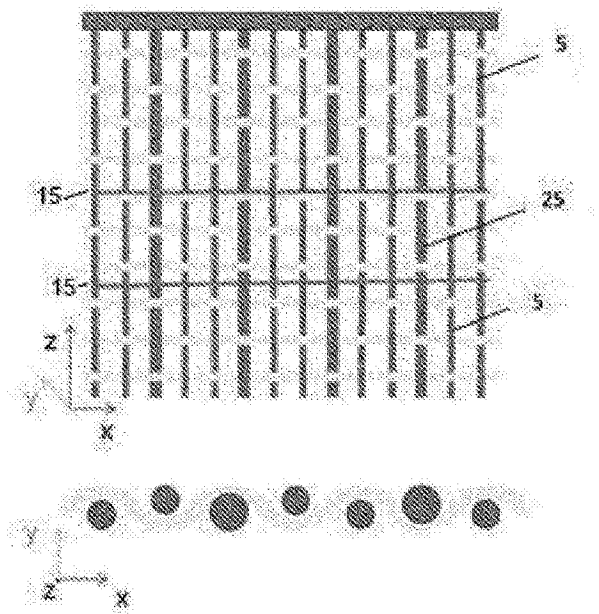


图1C

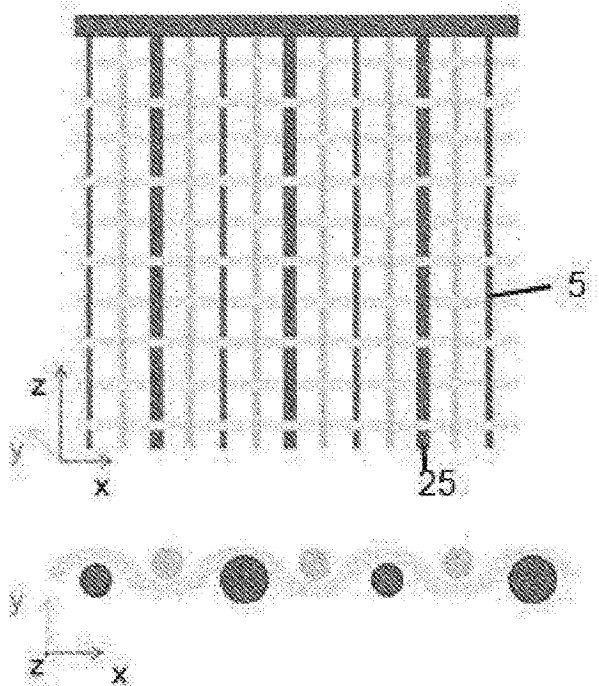


图1D

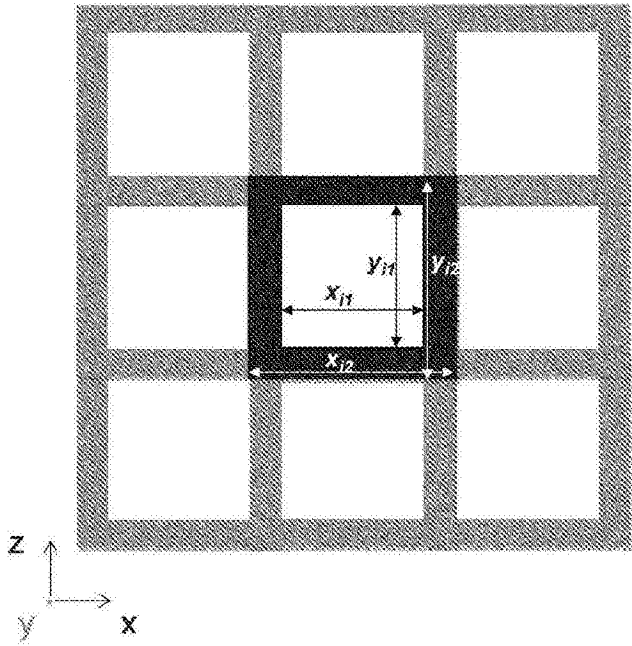


图2A

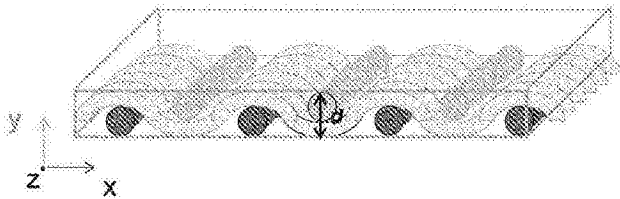


图2B

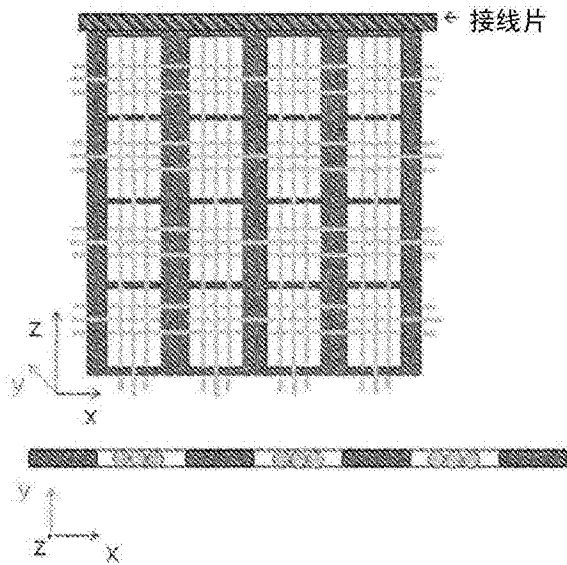


图3A

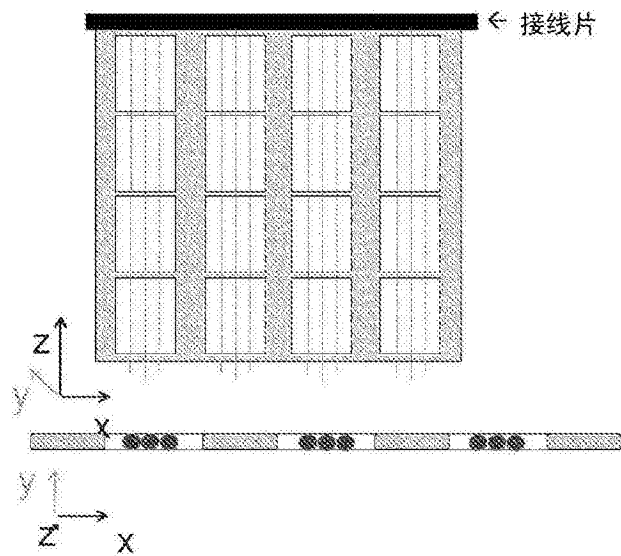


图3B

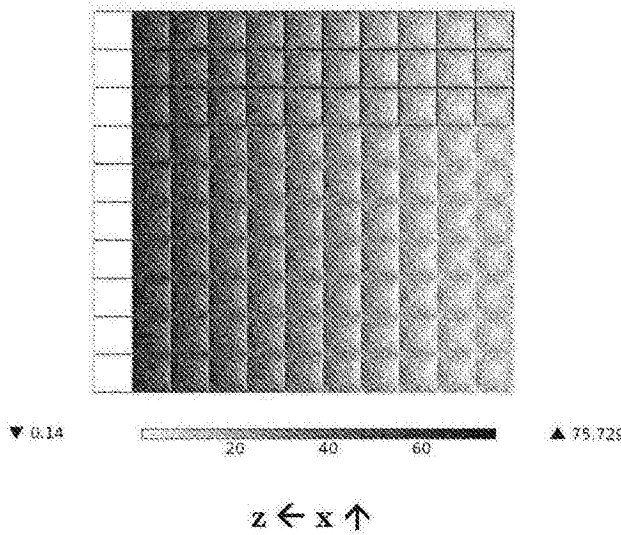


图4A

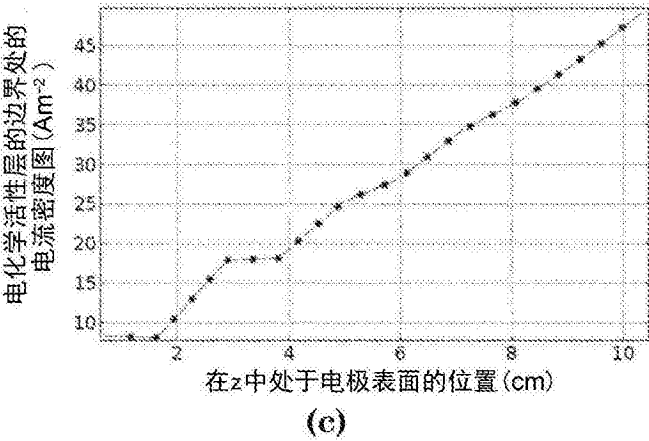


图4B

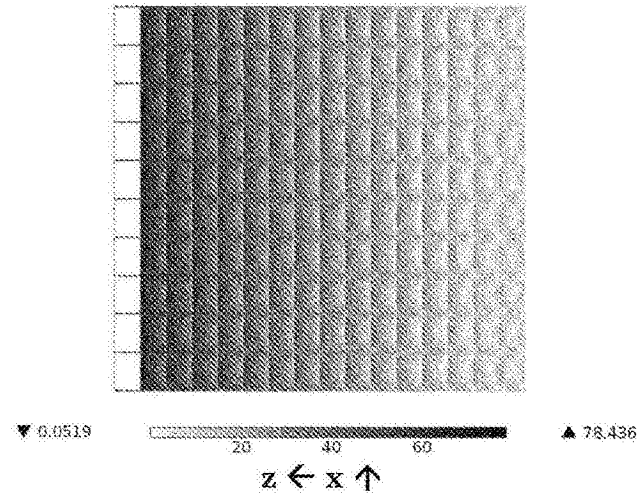


图5A

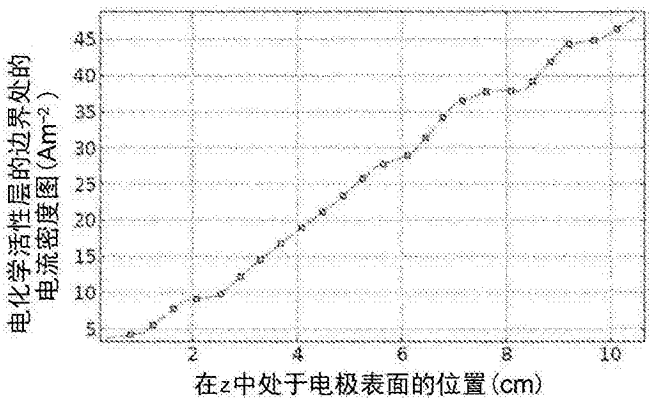


图5B

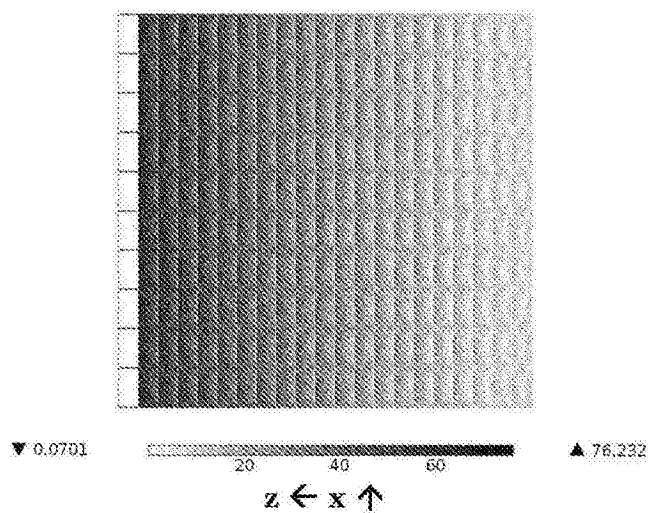


图6A

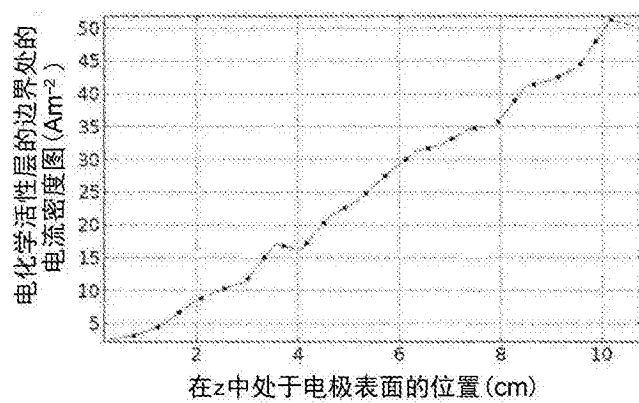


图6B

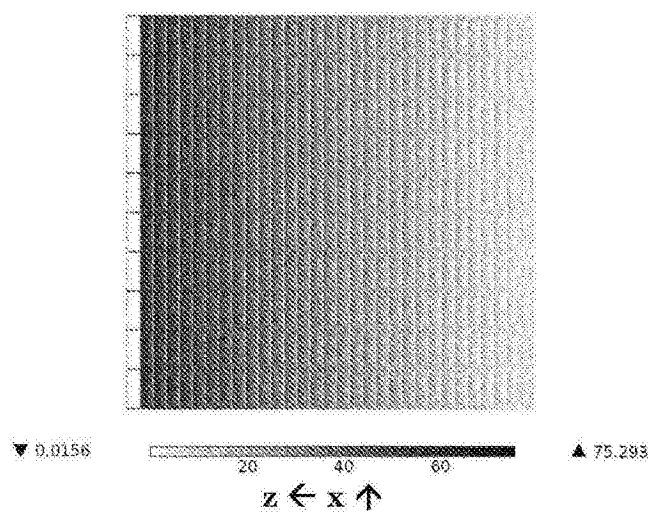


图7A

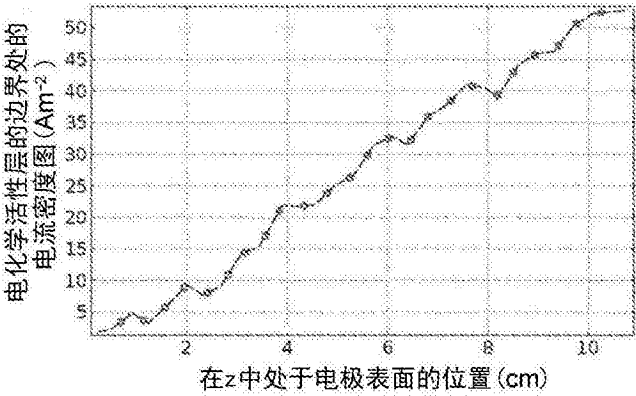


图7B

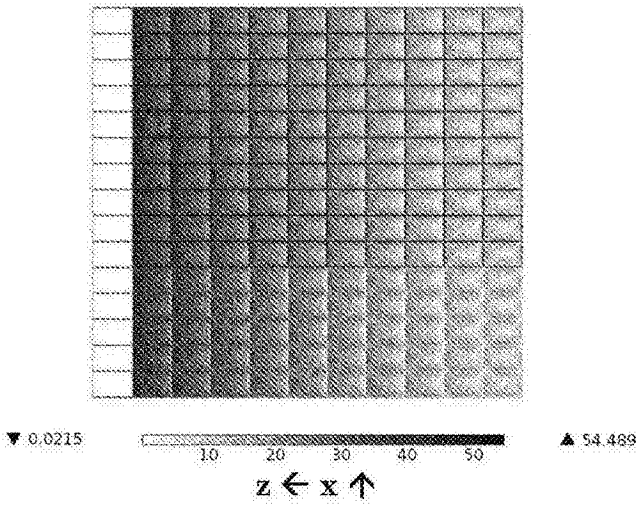


图8A

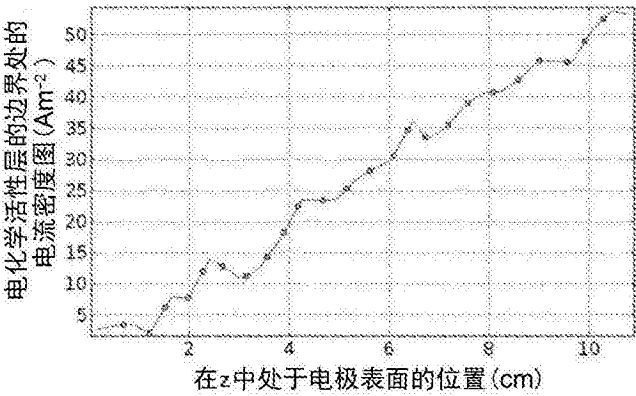


图8B

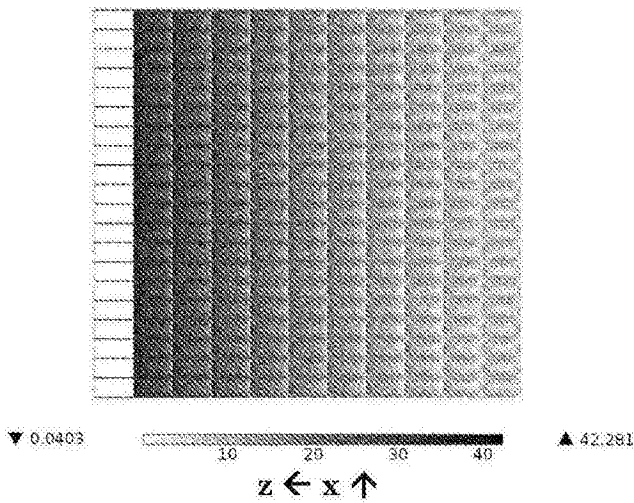


图9A

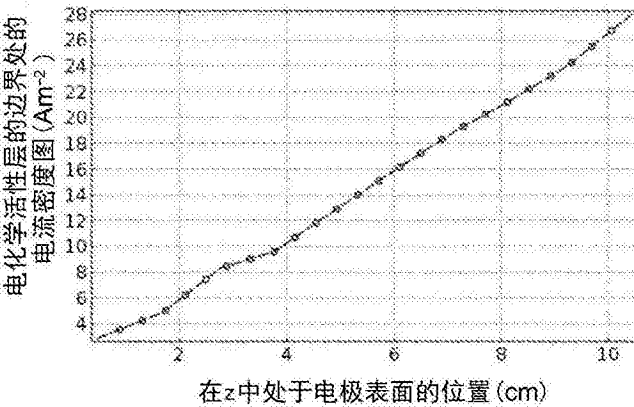


图9B

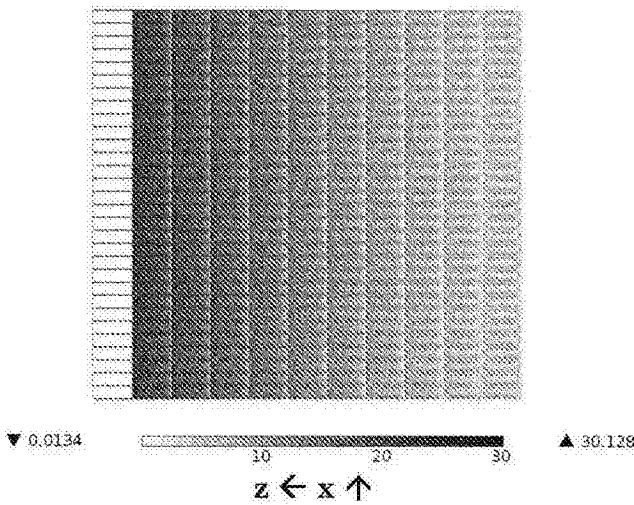


图10A

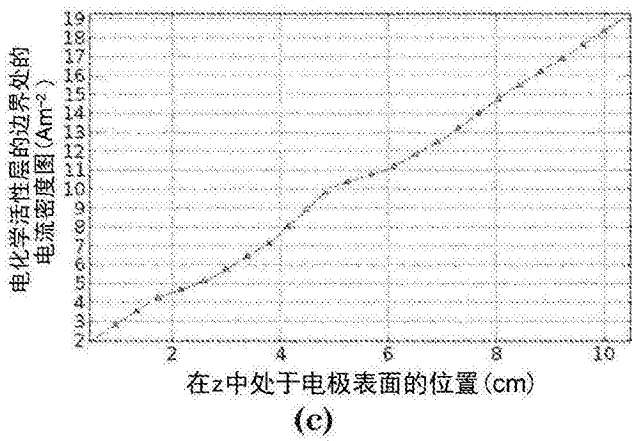


图10B

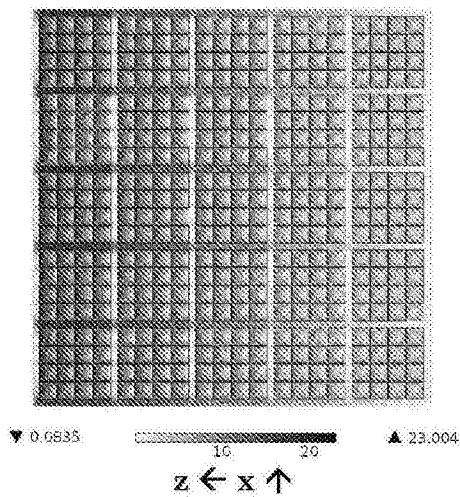


图11A

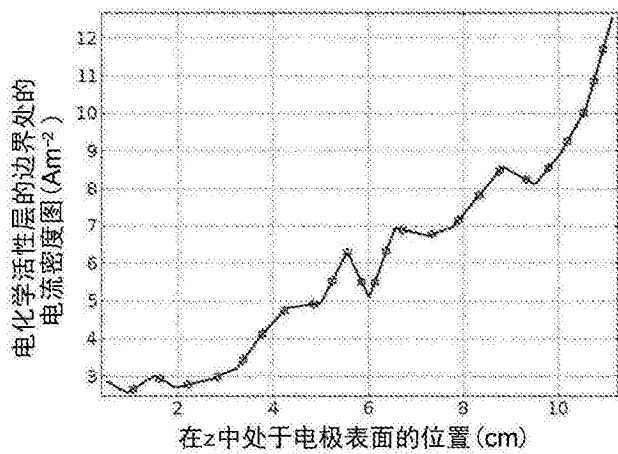


图11B

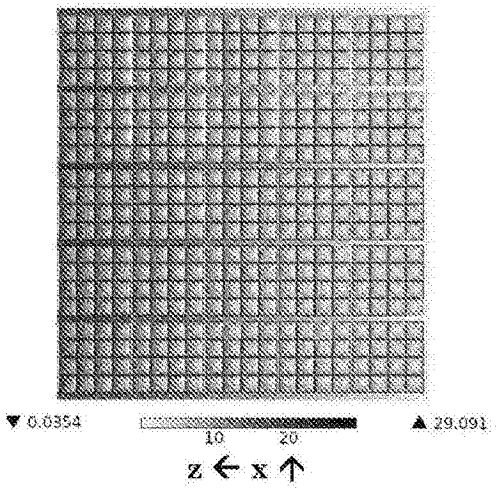


图12A

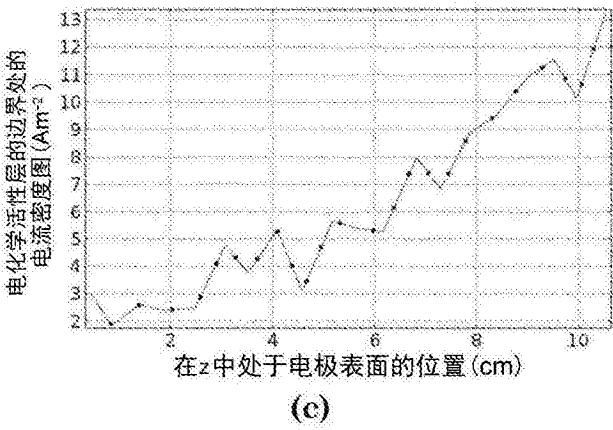


图12B

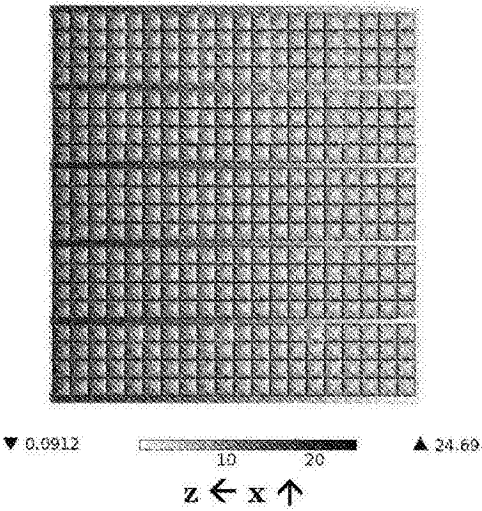


图13A

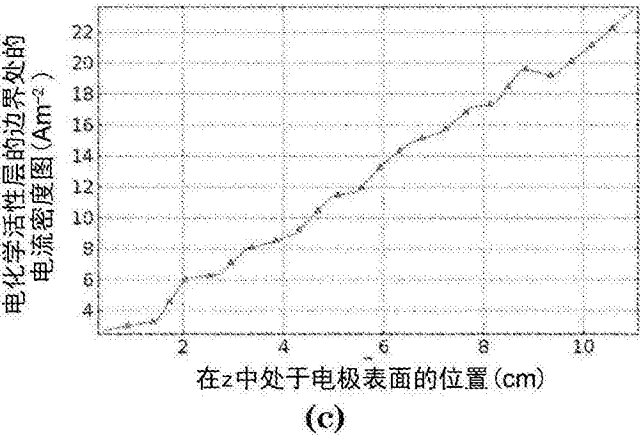


图13B

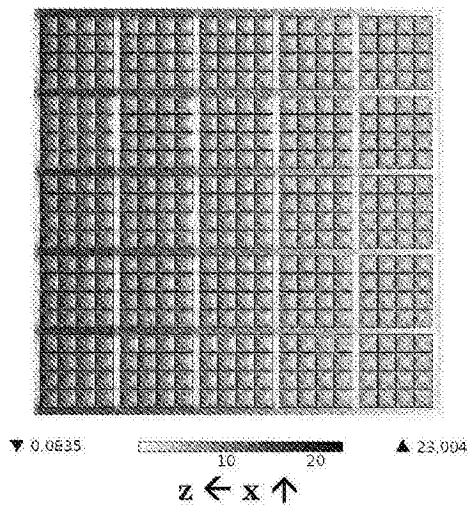
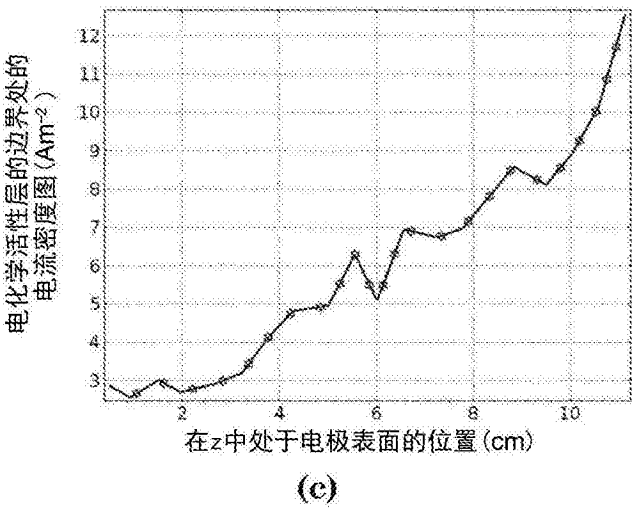


图14A



(c)

图14B

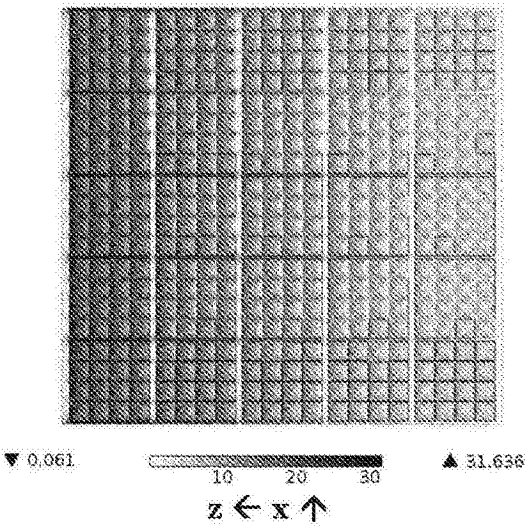


图15A

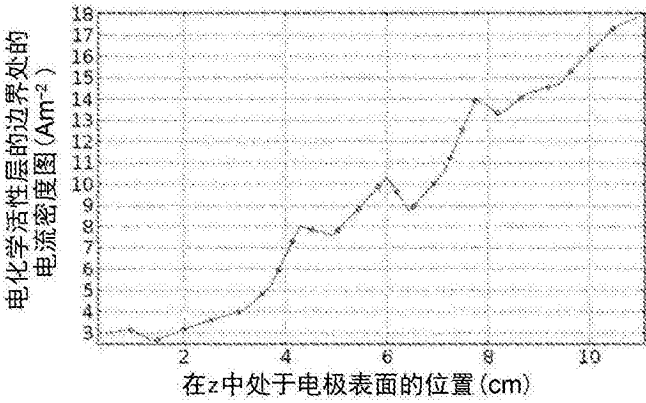


图15B

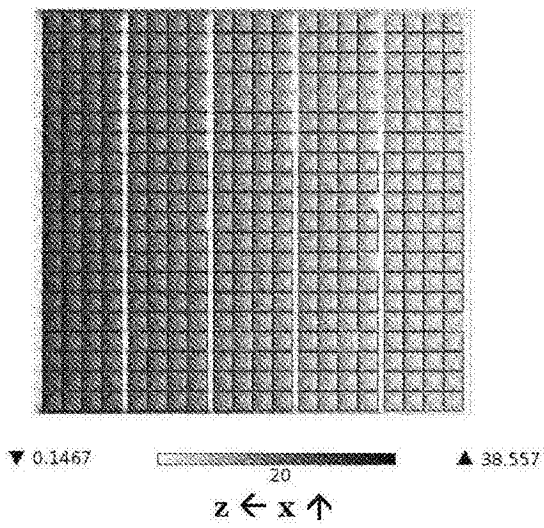


图16A

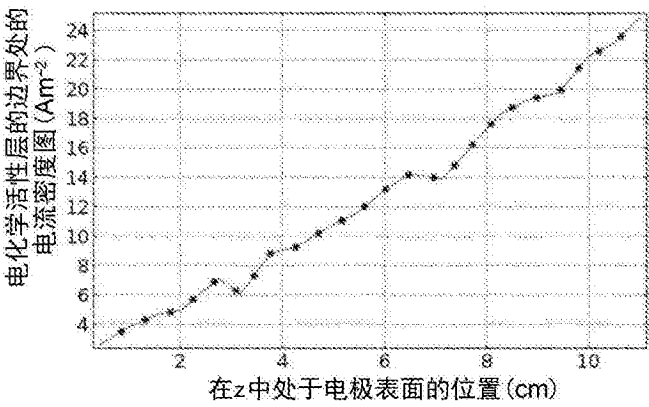


图16B

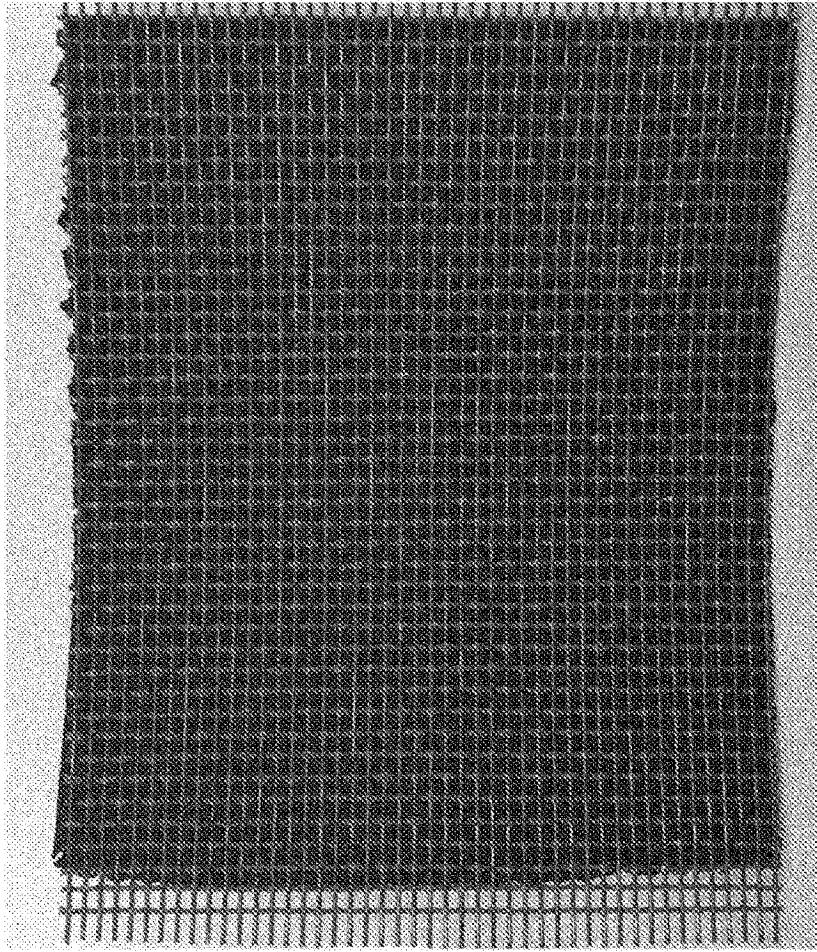


图17

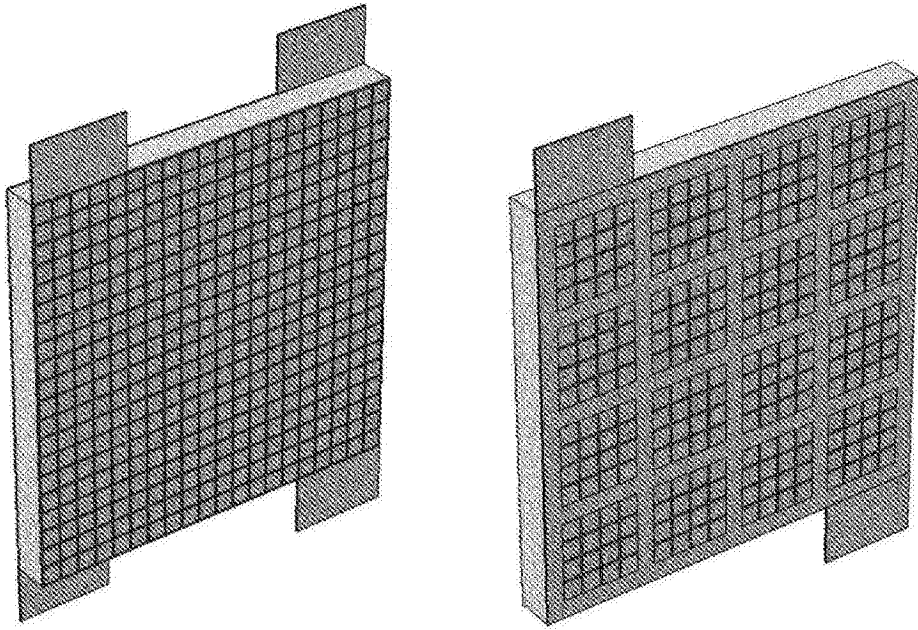


图18