

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2009年10月22日 (22.10.2009)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2009/127145 A1

- (51) 国际专利分类号:
C25B 1/02 (2006.01) C25B 9/00 (2006.01)
H01M 12/06 (2006.01) H01M 8/20 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2009/071251
- (22) 国际申请日: 2009年4月13日 (13.04.2009)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200810011048.7 2008年4月17日 (17.04.2008) CN
- (71) 申请人及
(72) 发明人: 黄潮 (HUANG, Chao) [CN/CN]; 中国辽宁省抚顺市顺城区新华大街18号黄波转, Liaoning 113006 (CN).
- (74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街24号, Liaoning 110004 (CN).

- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: ELECTROCHEMICAL SYSTEM COMPRISING ZINC AND WATER FOR PRODUCING AND STORING HYDROGEN AND THE USE THEREOF

(54) 发明名称: 电化学锌-水制氢储氢系统及其应用

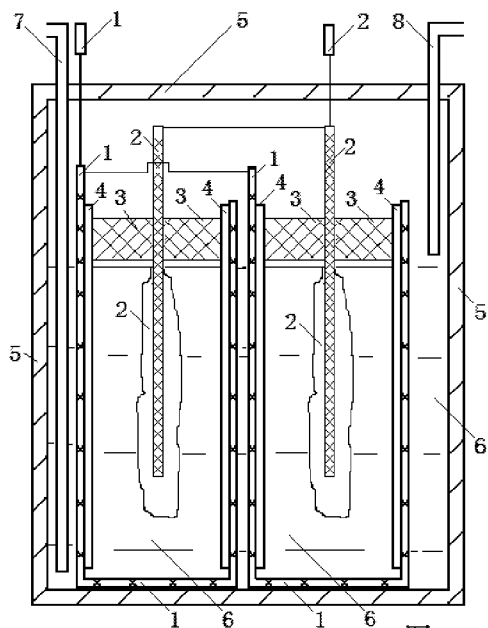


图1a / FIG. 1a

(57) Abstract: An electrochemical system comprising Zn and H₂O for producing and storing hydrogen, in which an electrode obtained by electrodepositing Zn on the current collector is used as a current collector of Zn electrode. The current collector of Zn electrode and a gas-releasing electrode is separately arranged in a zinc compound-containing aqueous electrolyte, thus a unit of electrochemical system for producing and storing hydrogen can be constructed. The unit of electrochemical system for producing and storing hydrogen can be arranged in a sealed container in which a liquid input passage, a liquid output passage and a passage for holding electrode can be reserved. In the system, the liquid input passage and the liquid output passage are connected with a bump and the electrolyte container, in which a water replenishing passage is arranged and a gas-liquid separator is connected. Wherein, the range of the distance between the said current collector of Zn electrode and the gas-releasing electrode is 1mm-30mm. The system can be used to largely and periodically produce hydrogen in a lower cost, and it has a long lifetime. The system can be conveniently scaled up and used in a gas engine for saving petrol and decreasing the discharge, and it can also be used in the other field of energy storage and burning promotion.

[见续页]

WO 2009/127145 A1

(57) 摘要:

一种电化学锌-水制氢储氢系统，采用电沉积式锌电极，将锌电极集流体与析气电极间隔式设于存在有正二价锌化合物的水溶液电解液中，构成电化学锌-水制氢储氢体系的单位；在留出流体输入通道、流体输出通道、电极通道的密封容器内安装所述电化学锌-水制氢储氢体系的单位，通过所述流体输入通道、流体输出通道与安装有补水通道、连接气液分离装置的电解液储存容器及泵连接构成系统；其中所述锌电极与析气电极之间的间隔在 1 毫米到 30 毫米范围内。系统可成本低廉地大量循环产氢，使用寿命长，方便线性放大，可用于配合内燃机节油减排及其他储能、促燃领域。

电化学锌-水制氢储氢系统及其应用

技术领域

5 本发明涉及一种氢的制造与储存技术，具体是一种电化学锌-水制氢储氢系统及其与内燃机配合的应用。

背景技术

10 本申请人的在先申请，电化学锌-水制氢储氢方法（200510046374.8，公开号 CN1854063A），介绍了一种廉价、方便、可重复使用的制氢储氢方法，这种方法通过锌电极-电解液-析气电极构成的电化学体系实现，需要储氢时，将外电源负极接在锌电极，外电源正极接在析气电极上，通以直流电，锌电极上发生锌的还原反应，析气电极上，发生涉及水的氧化反应，生成氧气排出；制氢气时，在外电路接通析气电极和锌电极，锌电极上，发生锌的氧化反应，在析气电极上，发生水的还原反应，生成氢气排出。锌电极若采用传统电池工业中的粉末多孔电极，或者将金属锌电沉积于锌电极的集流体上再压平固定的电沉积电极，有很大的能量密度，可以为燃料电池提供氢源，但是其寿命、成本及产氢量等技术指标距离与内燃机配合等储能领域所需要的氢源仍有较大的差距。

20 内燃机在不同负荷率工况下燃料经济性不同，一般来说，等量燃料在高负荷率时燃烧更充分，发出更多的机械能。采用储能系统与内燃机配合，可在作业负荷需求低时，让内燃机同时带动储能系统，提高内燃机的负荷率，将满足作业负荷需求之外多余的机械能储存利用，另外，交通工具的制动、减速、车辆的下坡等多余能量也可通过储能系统回收利用。如油电混合动力技术，将多余机械能转化为电能储存于蓄电池组，适当情况用储存的电能推动车辆，可节油 7%-40%；但蓄电池组、大功率电力器件价格昂贵，使之普及困难。实际路面跑车时，向内燃机加入质量分
25 数为 4%左右的氢气，节油 30-40%，污染大幅降低；但目前传统储氢技术不能为内燃机加氢混燃提供方便的氢源。

发明内容

30 本发明的目的是提供一种电化学锌-水制氢储氢系统及其应用，可成本低廉地循环大量产氢，使用寿命长、易线性放大，能实现与内燃机配合的应用。

为了实现上述目的，本发明技术方案如下：

电化学锌-水制氢储氢系统：采用电沉积式锌电极，将锌电极集流体与析气电极间隔式设于存在有正二价锌化合物的水溶液电解液中，构成电化学锌-水制氢储氢体系的单位；其中所述锌电极与析气电极之间的间隔在 1 毫米到 30 毫米范围内；

35 在留出流体输入通道、流体输出通道、电极通道的密封容器内安装所述电化学

锌-水制氢储氢体系的单位，通过所述流体输入通道、流体输出通道与安装有补水通道、连接气液分离装置的电解液储存容器及泵连接构成系统；

制氢储氢单位的电极竖直放置于密封容器内的结构：析气电极为竖直面与下水平面封闭相连、上部开口的形状，锌电极设于下部水平面及各竖直面包围之中；析气电极采用多孔析气电极；析气电极与锌电极之间留有间隔；

制氢储氢单位的电极水平放置于密封容器内的结构：上部设析气电极、下部设锌电极；析气电极采用多孔析气电极；析气电极与锌电极之间留有间隔；

所述电化学锌-水制氢储氢体系的单位的数量至少为一个；当所述电化学锌-水制氢储氢体系的单位的数量为 2 个以上时，多个单位之间的连接为电极串联或并联、或串并联组合；各所述单元的流体输入通道、流体输出通道、电极通道分别串联或并联、或串并联组合连接，构成制氢储氢单元组；

制氢时，析气电极外接直流电源负极，锌电极外接直流电源的正极，在每一个电化学体系单位上的外加电压小于 500 毫伏；

所述锌电极采用正二价锌化合物，作为电解液中锌源物质；

充电储氢时正二价锌得到电子变为金属锌沉积于锌电极的集流体上；放电制氢时，金属锌通过外电路失去电子，转化为正二价锌化合物回到电解液中，如此循环；

充电储氢时，外电源给每个锌电极-电解液-析气电极组成的电化学体系单位的电压为：大于 1.66 伏，小于 3.00 伏；放电制氢时，每平方厘米析气电极对应 0.07 毫升/分钟到 1.4 毫升/分钟的制氢气量；

所述电化学锌-水制氢储氢系统的应用：当电化学锌-水制氢储氢系统充电储氢后，放电制氢，向内燃机通入质量分数 0.1%-5% 的氢配合燃料燃烧；有本系统配合的内燃机当作业负荷需求低于 50% 时，让内燃机同时带动发电机，提高内燃机的负荷率，将满足作业负荷之外多余的机械能转化为电能，采用转化后的电能可在电化学锌-水制氢储氢系统上充电储氢，充电时产生的氧气也可以通入内燃机进一步促燃，充电几十秒到几分钟，然后拖动放电制氢几十秒到几分钟，氢气通入内燃机，配合燃料燃烧；如此反复循环。

本发明的优点：

1. 本发明系统采用电沉积式锌电极，只需安装锌电极的集流体，加工简单，成本低廉，没有传统电池电极的形变及容量衰减问题，系统寿命远远长于常规蓄电池组。

2. 本发明系统在结构上易线性放大，可将几十、上百个制氢储氢单元经过串、并联或串并联组合形式连接，与电解液循环部分构成制氢储氢系统，可大量循环产氢；拆装、组合方便，可制成小型氢源，也可组合成大型的移动或固定氢源。

3. 采用本发明可将水间接电解，先后产生氧气与氢气，分别通入内燃机，比将水直接电解产生氧气与氢气，通氢氧混合气入内燃机更安全，并能通入更大量的氧气与氢气。

4. 采用本发明不需昂贵的蓄电池组、功率电子器件及电动机，就能达到混合动力相似的节能降污效果，成本大大降低，方便安装，易于普及。

5. 本发明特别适用于内燃机，还可以应用于其他电能存储、促进燃烧、水间接电解产生氧气与氢气等领域。

5

附图说明

图 1a 为制氢储氢单元的电极竖直放置安装方式；

图 1b 为制氢储氢单元的电极水平放置安装方式；

图 2a 为压滤式密封结构制氢储氢单元组的零件组合示意图；

10

图 2b 为图 2a 中压滤式密封结构的单元示意图；

图 3 为电化学锌-水制氢储氢系统示例图。

具体实施方式

本发明的电化学锌-水制氢储氢系统，将电沉积式锌电极-电解液-析气电极组成的电化学锌-水制氢储氢体系安装在留出流体输入通道、流体输出通道、电极通道的容器中，构成制氢储氢单元，将各单元的流体通道、电极通道分别组合连接，构成制氢储氢单元组，单元或单元组与安装有补水通道，连接气液分离装置的电解液储存容器及泵连接构成系统；放电制氢时，将析气电极连接外电源负极，锌电极连接外电源的正极，通直流电，在每一个电沉积式锌电极-电解液-析气电极组成的电化

15 学体系单位上的外电压小于 500 毫伏。具体说明如下：

20

(1) 一个制氢储氢单元：将一个锌电极与一个析气电极分隔开放入电解液中，就构成电化学锌-水制氢储氢体系的一个单位。本发明系统采用电沉积式锌电极，只安装锌电极的集流体，正二价锌化合物作为锌源物质设于水溶液电解液中，可以溶解或部分溶解状态存在。充电储氢时将锌电极连接直流外电源负极，析气电极连接正极，通

25 以直流电，正二价锌得到电子变为金属锌沉积于锌电极的集流体上；放电制氢时，金属锌通过外电路失去电子，转化为正二价锌化合物回到电解液中，如此循环。

将电沉积式锌电极-电解液-析气电极组成的电化学锌-水制氢储氢体系的一个单位或经过电极串联或并联或串并联组合连接的多个单位，安装在留有流体输入通道、流体输出通道、电极通道的密封容器内，构成一个制氢储氢单元。

30 单元中电极安装方式有两种，一种是竖直放置电极，如图 1a，一种是水平放置电极，如图 1b。

电极竖直放置：图 1a 中，是安装并联的两个单位构成一个制氢储氢单元的示例。析气电极 1 加工（如弯折）成各竖直面与下水平面封闭相连、上部开口的形状，像个上部开口的盒子，析气电极 1 采用多孔材料，电解液通过流体输入通道 7 灌注入密封容器内，可透过析气电极 1 的微孔，浸泡析气电极 1 和锌电极 2。锌电极一

35

一般为平面形状，析气电极 1 将锌电极 2 从下部水平面及各竖直面包围，使得在充电、放电等过程中锌电极 2 上掉落的锌颗粒，因大于析气电极 1 的微孔，只能落在析气电极 1 上，锌颗粒接触析气电极 1 会发生反应失去电子，转化为锌的氧化产物回到电解液中，包围锌电极 2 的析气电极 1 因此起到消除掉落的锌颗粒的作用。这种方式，方便于小容量浅充浅放的情况。密封容器 5 内有电解液 6、流体输入通道 7、流体输出通道 8，析气电极 1 内壁可以衬有隔膜 4，析气电极 1 与锌电极 2 之间有隔网或隔片 3，其端面与析气电极 1 内壁固定，析气电极 1 上端与容器 5 外电源相连；锌电极 2 上端与容器 5 外电源相连。可以安装至少一个电化学体系单位或经过电极串、并联或串并联组合形式连接的多个单位。

10 电极水平放置：见图 1b，在各个密封容器 5 内，其上部设析气电极 1、下部设锌电极 2，每个容器中只安装一个电化学体系单位，构成一个制氢储氢单元。在充电、放电过程中掉落的锌颗粒只能落在下部的锌电极 2 处。这种方式，便于增大容量，还方便采用双极式叠层结构，减小体积。

（2）制氢储氢单元组：由流体通道将各单元分别串联或并联或串并联组合连接，电极由电极通路分别经过串联或并联或串并联组合连接，构成制氢储氢单元组。

不同的密封容器 5 的结构连接方法相似，压滤式密封结构构成制氢储氢单元组更为简单。制氢储氢单元组为压滤式密封结构，如图 2a 所示：在密封材料上，如橡胶板，中央割去方形（或矩形）形成中间透空的压滤板 9，压滤板 9、隔板 10、15 20 9 与数个隔板 10 夹设于两个端板 11 中并对齐，压在一起形成流体通道相通的多个密封容器组成的制氢储氢单元组。

每个容器内可以安装一个或多个电极竖直放置的电沉积式锌电极 2-电解液 6-析气电极 1 组成的电化学体系单位，或者安装一个电极水平放置的电化学体系单位。

25 示例图 2a、2b 中每个容器内安装一个电化学体系单位，不加隔膜 4，析气电极 1 与锌电极 2 集流体用隔网或隔片 3 及橡胶或塑料剪成 E 形（顺时针 90 度转角）的隔片 12 分隔开。只画出三个制氢储氢单元，每单元有三层压滤板 9，实际应用可以增减。图 2a 中析气电极及锌电极在上部分别伸出，用于连接外电路，构成一个制氢储氢单元；数个单元用螺杆 13、螺帽 14 拧压紧，单元之间以隔板 10 分隔，按图形成并联的流体通道，各电化学单位通过在上部分别伸出的电极串并联，形成电的 30 通道，即构成压滤式密封结构的制氢储氢单元组。

根据容量要求设定锌电极 2 与析气电极 1 的间隔，（一般在 1 毫米到 30 毫米范围；本实施例可以分别为：1mm，5mm，10mm，15mm，20mm，25mm，30mm（这里是举例来支持保护范围）及压滤板 9 的层数，根据单位时间所需制氢量设定制氢储氢单元个数；根据析气电极总面积，可以大约计算出单位时间一个单元制氢量，如：35 外电源拖动放电时，每平方厘米析气电极 1 上的制氢电流在 10 毫安到 200 毫安，在

常温常压下对应约 0.07 毫升/分钟到 1.4 毫升/分钟的制氢气量，一般按每平方厘米析气电极制氢电流 50 毫安对应约 0.35 毫升/分钟来计算制氢气量，确定单位时间一个单元制氢量后，单位时间总制氢量除以单位时间一个单元制氢量为单元个数。

5 (3) 制氢储氢系统：上述制氢储氢单元或单元组的流体输入通道，流体输出通道与安装有补水通道、连接气液分离装置的电解液储存容器及泵连接构成系统。

如图 3 所示，制氢储氢单元或单元组 15 为密封式结构，其上端有流体输入通道 7，流体输出通道 8 分别与电解液储存容器 16 相连，在电解液储存容器 16 与流体输入通道 7 之间安置泵 19 为动力，构成电解液闭合循环系统。电解液储存容器 16 上分别安装补水通道 17、气液分离装置 18。电解液储存容器 16 底部设析氢金属网或片 21，用于消除循环的电解液 6 带出的锌颗粒，掉落的锌颗粒接触具有析氢功能的金属网或片 21 会失去电子，转化为锌的氧化产物回到电解液中。泵前可安装过滤器 23。电解液 6 在整个系统中间歇或连续循环，可以使电解液 6 浓度均一，并减弱电极反应的极化阻力，使锌沉积得更均匀，增大容量。

15 部件制备及性能：析气电极 1 采用析氢兼析氧功能的电极，可采用其上上镀有较强析氢兼析氧功能的镍等成份的泡沫镍压平片、多孔镍片或在金属钢、铁、镍材质的网、多孔带、多孔板材、多孔片材、泡沫金属，由单片或多片组合而成。析氢金属网或片 21 可采用其上镀有较强析氢兼析氧功能的镍等成份的泡沫镍压平片、多孔镍片或在金属钢、铁、镍材质的网、多孔带、泡沫金属等。

20 锌电极 2 集流体采用金属网或金属带等导体，如紫铜网或带；可在导体表面经电镀或者复合镀等方法处理制成，如镀铅或镀锡的冲孔黄铜带、黄铜网、泡沫黄铜等。

隔网或隔片 3，采用耐电解液腐蚀的非导体廉价材料，如聚四氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯等塑料网或片，或耐碱性电解液的橡胶等。隔膜 4 材料需有好的离子导电性和亲液性，可选择各种电池隔膜或其它耐碱、寿命长的廉价材料，如聚乙烯毡、氧化锆纤维纸、维尼纶无纺布、尼龙布等，或其组合（如：层叠组合）。

25 电解液 6，采用 PH 大于 4，浓度为 0.05Mol/L-15Mol/L 的碱性水溶液，优选氢氧化钾或氢氧化钠的水溶液或其混合物，或者选用碱金属或碱土金属的碳酸盐、硫酸盐、氟化盐等水溶液或其混合物，电解液 6 中加入正二价锌化合物为锌源物质，锌化合物一般采用浓度大于 0.1Mol/L 的溶液，或者带有沉淀的过饱和溶液。

30 流体输入通道 7、流体输出通道 8、密封容器 5 皆可采用耐电解液腐蚀的材料，如聚乙烯、聚丙烯等塑料，或耐碱性电解液的橡胶材料等。端板 11 用硬质板，如金属板、玻璃钢板等，隔板 10 可以用硬质板如玻璃钢板等，也可以用橡胶，塑料等材料。密封容器 5 的制备可采用塑料焊接等形式的密封结构，也可采用化工常用的压滤式密封结构，即将密封材料中间加工出空间，用硬质板夹压形成密封容器，这种结构加工、拆装、组合方便。

35 本系统使用：先打开电解液储存容器 16 的补水阀 20，从补水通道 17 补水，冬

天等寒冷情况可以直接补充碎冰，补水后关闭补水阀 20。用泵 19 带动，循环电解液 6。需储存氢气时，外接电源负极接在锌电极 2 上，外接电源正极接在析气电极 1 上，通以直流电，令每个锌电极-电解液-析气电极组成的电化学体系单位的电压要大于 1.66 伏的理论电压，一般小于 3.00 伏，溶液中的正二价锌化合物在锌电极 2 集流体上得到电子，被还原成锌，发生电沉积，锌层逐渐增长；在析气电极 1 上，发生与水相关的氧化反应，生成氧气，经流体输出通道 8、气液分离装置 18 和出气通道 22 排出。

制氢气时，在析气电极 1 发生水的还原反应，释放出氢气，锌电极 2 上发生锌的氧化反应。锌的氧化产物又回到电解液溶液 6 中，氢气经流体输出通道 8、气液分离装置 18 和出气阀 22 排出。外电路中可用可变电阻等电子元件或装置调节放电制氢电流，极方便地控制产氢量。还可以通过间歇放电的方法得到更大的制氢电流，即放电数秒，休息数秒，如此反复，令放电产生的极化减弱。

将锌电极与析气电极通过外电路连接就可以产氢，但在配合内燃机等需更大单位时间制氢量的情况，可采用外电源拖动放电的方法，即与充电时电极接法相反，将锌电极 2 连接在外电源的正极上，而将析气电极 1 连接在外电源的负极上，通以直流电，在每一个电沉积式锌电极-电解液-析气电极组成的电化学体系单位上的外电压为 500 毫伏之内（如：450 毫伏，或 300 毫伏），拖动系统产生更大制氢电流。拖动制氢所耗电能，相当于充电能的二十分之一到五分之一左右，单位时间制氢量可增大十倍左右。

单位时间制氢量与制氢电流有很好的对应关系，每个电化学体系单位在常温常压下每安培电流对应约 7 毫升/分钟制氢量。

充电容量的控制：可采用控制充电时间、电量、电压以及电流等多种形式。

电流及散热量较大时，连续循环电解液，并可在流体输入通道 7、流体输出通道 8、电解液储存容器 16 等处安装散热器；在电流及散热量较小时，可间歇循环。

与内燃机配合应用时，在内燃机旁安装本发明系统与发电机，及简单的控制装置；将系统的出气通道 22 经管路与内燃机相接；将内燃机工作时的多余机械能通过发电机转化为电能，再用转化后的电能向电化学锌-水制氢储氢系统充电储氢，然后放电制氢通入内燃机混燃；充电储氢时产生的氧气也可以通入内燃机进一步促燃。

当作业负荷需求低时（如低于 50%），包括怠速时，让内燃机作业同时带动发电机，提高内燃机的负荷率，将满足作业负荷需求之外多余的机械能转化为电能，再用转化后的电能向电化学锌-水制氢储氢系统充电储氢，充电时产生的氧气通入内燃机促燃，这样充电几十秒到几分钟；然后，拖动放电制氢几十秒到几分钟，氢气通入内燃机，配合燃料燃烧；这样浅充浅放，如此反复循环。

以上让内燃机作业同时带动发电机，内燃发电机组情况下，内燃机与发电机直接连接，内燃机交通工具情况下，需将发电机通过离合器与内燃机连接。

在内燃机交通工具制动、减速、下坡情况下，将发电机通过离合器与内燃机断开，与传动系统连接，将交通工具的制动、减速、下坡等多余机械能转化为电能储氢，再放电制氢，向内燃机通入氢配合碳氢燃料燃烧。

- 可以向进气道加氢，简单但需氢量较大。氢量较大时一般还要安装防回火器；
5 汽油机情况下还要用混合器，混合入部分空气，柴油机因空气过量，可不用混合器。也可以经特殊装置向气缸内直接喷氢，需氢量很少，效果好。向内燃机加入富氧空气，一般直接在进气道处加。

实施例

- 以下实施例皆采用压滤式密封结构，如图 2a 安装，压滤板 9 与隔板 10 用 3mm
10 厚橡胶板，端板 11 用 7mm 厚有机玻璃板。析气电极 1 采用压平泡沫镍片。压滤式密封结构的每一个制氢储氢单元，只安装一个电化体系单位。单元或单元组与 500 毫升电解液储存瓶、恒流泵连接，电解液储存瓶连接用于气液分离的 250 毫升洗气瓶，洗气瓶连接气体输出管构成系统。

- 例 1 竖直放置电极的一个制氢储氢单元：采用 80 目镀锡黄铜网为锌电极 2 集
15 流体，10 目聚乙烯网为隔网 3，隔出 2mm 宽的空间，聚乙烯接枝膜为隔膜 4，电解液 6 为含 4%氧化锌、33%氢氧化钾的水溶液（质量浓度），析气电极面积为 16cm^2 ，电解液间歇循环。

- 试验 1：恒电流 0.8 安充电，充电时间 5-6 分钟，电压 2.1-2.5 伏；不加外电压，
20 只将析气电极与锌极在外电路通过万用表 20 安电流档放电制氢，30 分钟放完。如此充电、放电反复循环十次。

- 试验 2：恒电流 0.8 安充电，充电时间 8 分钟，电压 2.1-2.5 伏；拖动放电 0.8 安
左右，放电时间 6 分钟，每单元电压负 50-180 毫伏，放电时负电压表示用外电源拖动放电。如此充电、放电反复循环十次，充电时放氧气体积较小，放电时出氢气体积明显增大。制氢气体积可达每分钟 5 毫升左右。

- 例 2 水平放置电极的一个制氢储氢单元：析气电极 1 采用两层泡沫镍片，析
25 气电极 1 有效面积 15cm^2 ，80 目镀锡黄铜网为锌电极 2 集流体，隔网 3 用 10 目聚乙烯网，设置 6 层，隔出 6mm 宽的空间，安装有隔膜 4（可不安装隔膜 4），电解液 6 为含 4%氧化锌、33%氢氧化钾的水溶液（质量浓度），电解液连续循环。

- 以 0.5 安培电流恒流充电，充电时间 2 小时，电压 2.1-2.5 伏。不拖动放电，只
30 将析气电极与锌极在外电路通过万用表电流档放电制氢，至电压小于 1 毫伏止，充电、放电如此反复循环十次。

- 例 3 竖直放置电极的 45 个制氢储氢单元：采用 0.1 毫米厚的紫铜片为锌电极
35 2 集流体，3mm 厚橡胶剪成 E 形（顺时针 90 度转角）为隔片 12，孔径为 1.5 厘米的聚四氟乙烯网为隔网 3，隔出 4mm 宽的空间，不加隔膜 4。含饱和氧化锌、40% 氢氧化钾、1.5% 氢氧化锂（质量浓度）的水溶液为电解液 6，析气电极面积为每单

元 60cm^2 。制氢电流可达 1.5 到 4.0 安。9 个制氢储氢单元电路串联，采用 8 个隔板 10，2 个端板 11，压滤方式组装为一单元组，5 个单元组间电路与流体通路分别串联，该系统析气电极总面积 2700 平方厘米，电解液连续循环，制氢储氢系统采用小容量浅充浅放方式工作。

- 5 充电储氢，电压 110 伏至 130 伏，持续 3 分钟；外电源拖动放电制氢，电压负 6 伏至负 18 伏，持续 2 分钟；如此反复循环十次。总单位时间制氢量可达 0.45 升/分钟至 1.22 升/分钟。

系统配合内燃机的应用

- 10 用例 3 的电化学锌-水制氢储氢系统，配合额定功率 650 瓦的汽油发电机（上海扬科发动机公司生产的市购产品）：

在汽油发电机的发动机化油器与进气口之间安装三通，三通依次连接防回火器，空气混合器，系统出气通道 22。发电机交流输出端连接调压器输入端，调压器输出端接整流桥，用整流桥连接制氢储氢系统的电极，向系统输送直流电。发动机运转时，进气口产生负压，制氢储氢系统产生的氧气与氢气，分别通过系统出气通道 22，通入空气混合器，与空气混合后经防回火器被吸入汽油发动机进气口。在油管处安装油量精确测量装置。

- 15 试验（1）启动汽油发电机，先不接负荷，不连接本发明制氢储氢系统，令其处于怠速状态，测量其耗油率。

20 试验（2）启动汽油发电机，连接本发明锌-水制氢储氢系统，对制氢储氢系统进行充电，用调压器调节充电电压 110 至 130 伏，产生的氧气通入进气口，测量其耗油率。单独加氧 3 到 6 分钟，油耗比怠速时少 5% 到 20%。

试验（3），继试验（2），反接输出端，改变电流方向，降低调压器输出电压，电压负 6 伏至负 18 伏，拖动制氢储氢系统放电，产生的氢气也通入进气口，测量其耗油率。单独加氢 2 到 4 分钟，油耗比怠速时少 6% 到 22%。

- 25 试验（4）启动汽油发电机，连接锌-水制氢储氢系统，先对制氢储氢系统进行充电，用调压器调节充电电压 110 伏至 130 伏，充电产氧的时间为 3 分钟，产生的氧气通入进气口，然后，立刻反接输出端，改变电流方向，降低电压，拖动电压负 6 伏至负 18 伏（负电压表示拖动放电），拖动锌-水制氢储氢系统放电制氢，氢气通入进气口，充电产氢的时间为 2 分钟，如此反复充放，交替产生氧气与氢气，分别通入发
30 动机进气口，测量其耗油率，结果交替加氧加氢时的油耗比怠速时少 6% 到 15%。

35 加氢混燃的氢质量占内燃机消耗的燃料加上氢总共质量的 0.1%-5%，可以根据内燃机单位时间燃料消耗率确定单位时间需氢质量，换算出单位时间总制氢量范围；再通过每个制氢储氢单元析气电极面积估算或实验，确定一个单元单位时间制氢量后，用总单位时间制氢量除以一个单元单位时间制氢量确定制氢储氢系统单元个数。如例 4，额定功率 650 瓦的汽油发电机怠速状态耗油率测定为 5.55 克/分钟，

- 计算 0.056 克氢/分钟为燃料加上氢总共质量的 1%，在常温常压下对应约 627 毫升/分钟的单位时间制氢量。准备通入质量分数 1.5% 的氢配合燃料燃烧，需氢约 941 毫升/分钟。例 3 每个制氢储氢单元析气电极面积 60cm^2 ，一般按每平方厘米析气电极 50 毫安制氢电流对应约 0.35 毫升/分钟，计算为约 21 毫升/分钟的单位时间制氢量；941 除以 21 约等于 45，估算需安装 45 个制氢储氢单元；安装 9 个制氢储氢单元串联为 1 组，5 组串联共 45 个制氢储氢单元，实验测定单位时间总制氢量可达 0.45 升/分钟至 1.22 升/分钟。可以向例 4 中怠速状态下的汽油发电机提供质量分数约 0.72%-1.95% 的氢配合燃料燃烧。

权 利 要 求 书

1、一种电化学锌-水制氢储氢系统，采用电沉积式锌电极，其特征在于：将锌电极集流体与析气电极间隔式设于存在有正二价锌化合物的水溶液电解液中，构成
5 电化学锌-水制氢储氢体系的单位；其中所述锌电极与析气电极之间的间隔在 1 毫米到 30 毫米范围内。

2、根据权利要求 1 所述电化学锌-水制氢储氢系统，其特征在于：在留出流体输入通道、流体输出通道、电极通道的密封容器内安装所述电化学锌-水制氢储氢体系的单位，通过所述流体输入通道、流体输出通道与安装有补水通道、连接气液分离装置的电解液储存容器及泵连接构成系统。
10

3、根据权利要求 1 所述电化学锌-水制氢储氢系统，其特征在于：制氢储氢单位为电极竖直放置于密封容器（5）内的结构：析气电极（1）竖直面与下水平面封闭相连、上部开口的形状，锌电极（2）设于下部水平面及各竖直面包围之中；析气电极（1）采用多孔析气电极；析气电极（1）与锌电极（2）之间留有间隔。

4、根据权利要求 1 所述电化学锌-水制氢储氢系统，其特征在于：制氢储氢单位为电极水平放置于密封容器（5）内的结构：上部设析气电极（1）、下部设锌电极（2）；析气电极（1）采用多孔析气电极；析气电极（1）与锌电极（2）之间留有间隔。
15

5、根据权利要求 1 所述电化学锌-水制氢储氢系统，其特征在于：所述电化学锌-水制氢储氢体系的单位的数量至少为一个；当所述电化学锌-水制氢储氢体系的单位的数量为 2 个以上时，多个单位之间的连接为电极串联或并联、或串并联组合，构成制氢储氢单元；各所述单元的流体输入通道、流体输出通道、电极通道分别串联或并联、或串并联组合连接，构成制氢储氢单元组。
20

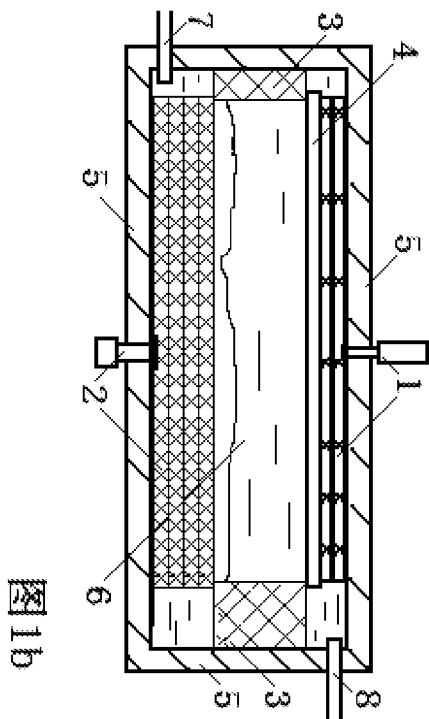
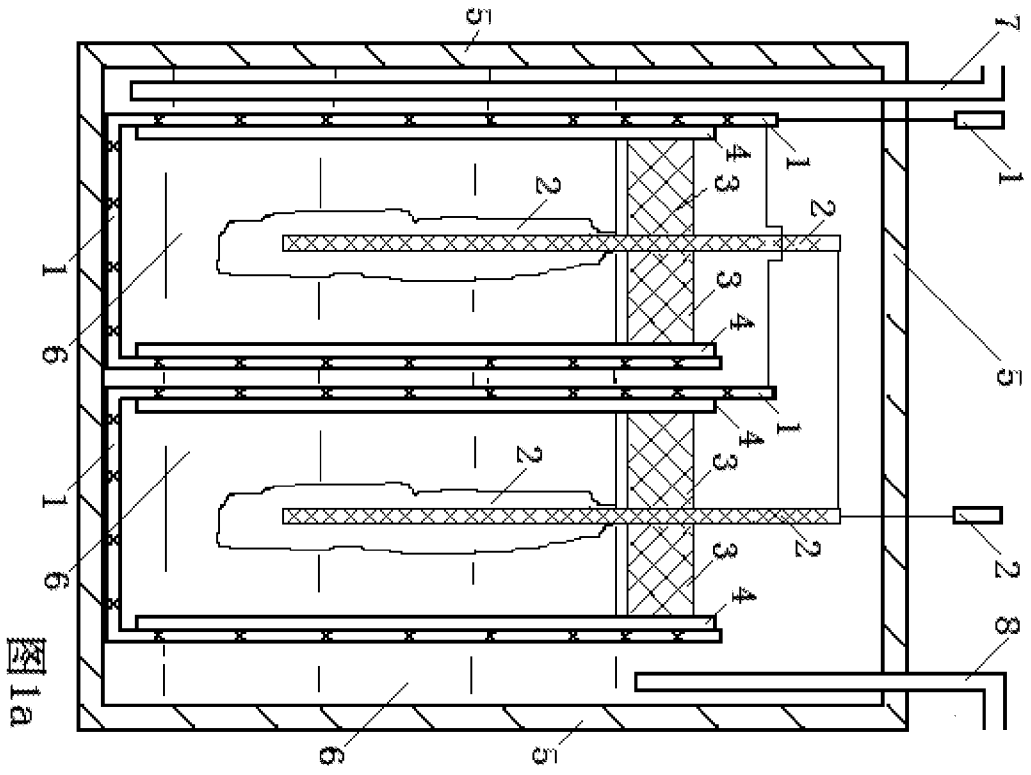
6、根据权利要求 1 所述电化学锌-水制氢储氢系统，其特征在于：制氢时，析气电极外接直流电源负极，锌电极外接直流电源的正极，在每一个电化学体系单位上的外加电压小于 500 毫伏。
25

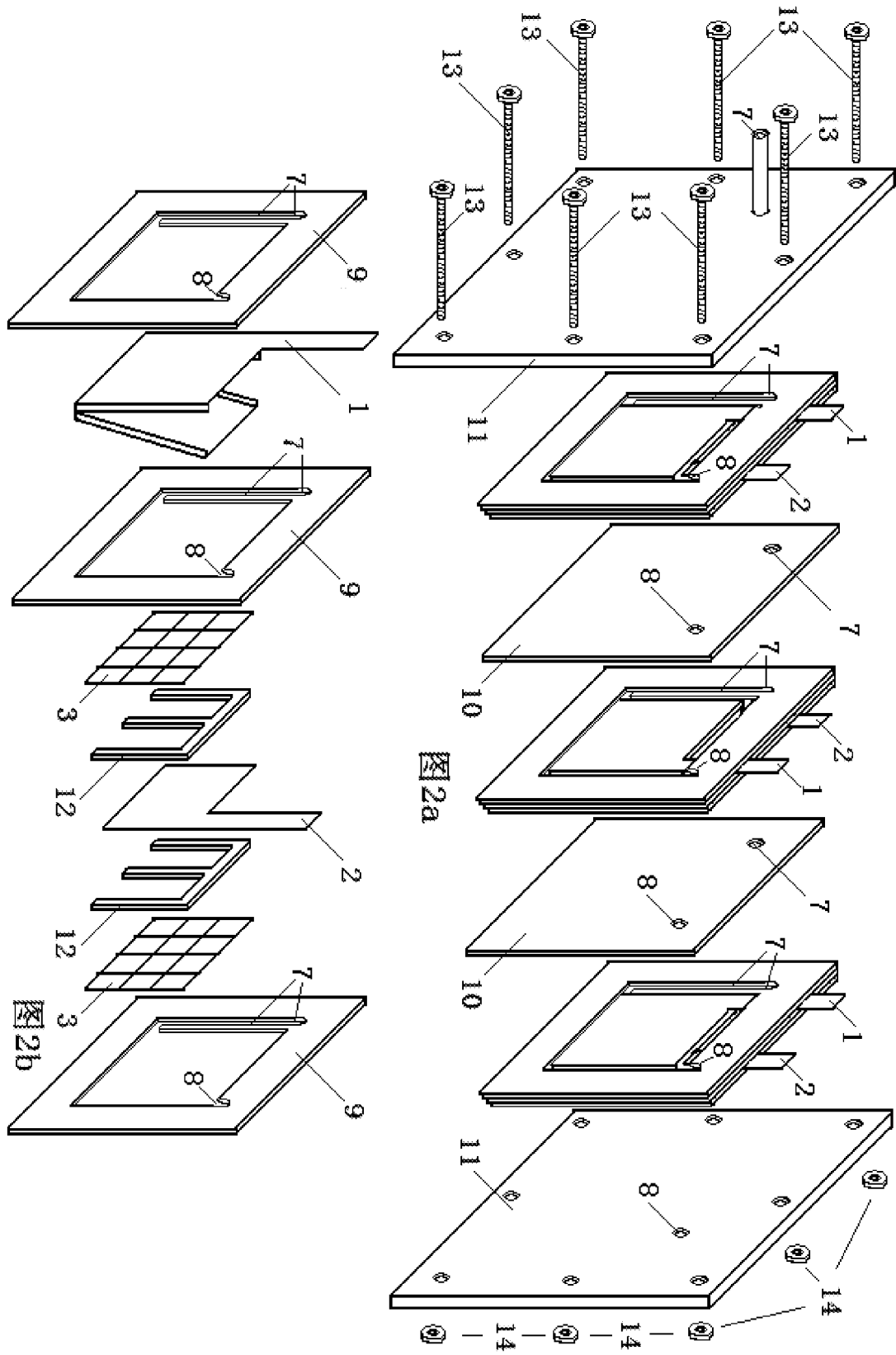
7、根据权利要求 1 所述电化学锌-水制氢储氢系统，其特征在于：所述锌电极采用正二价锌化合物，作为电解液中锌源物质。

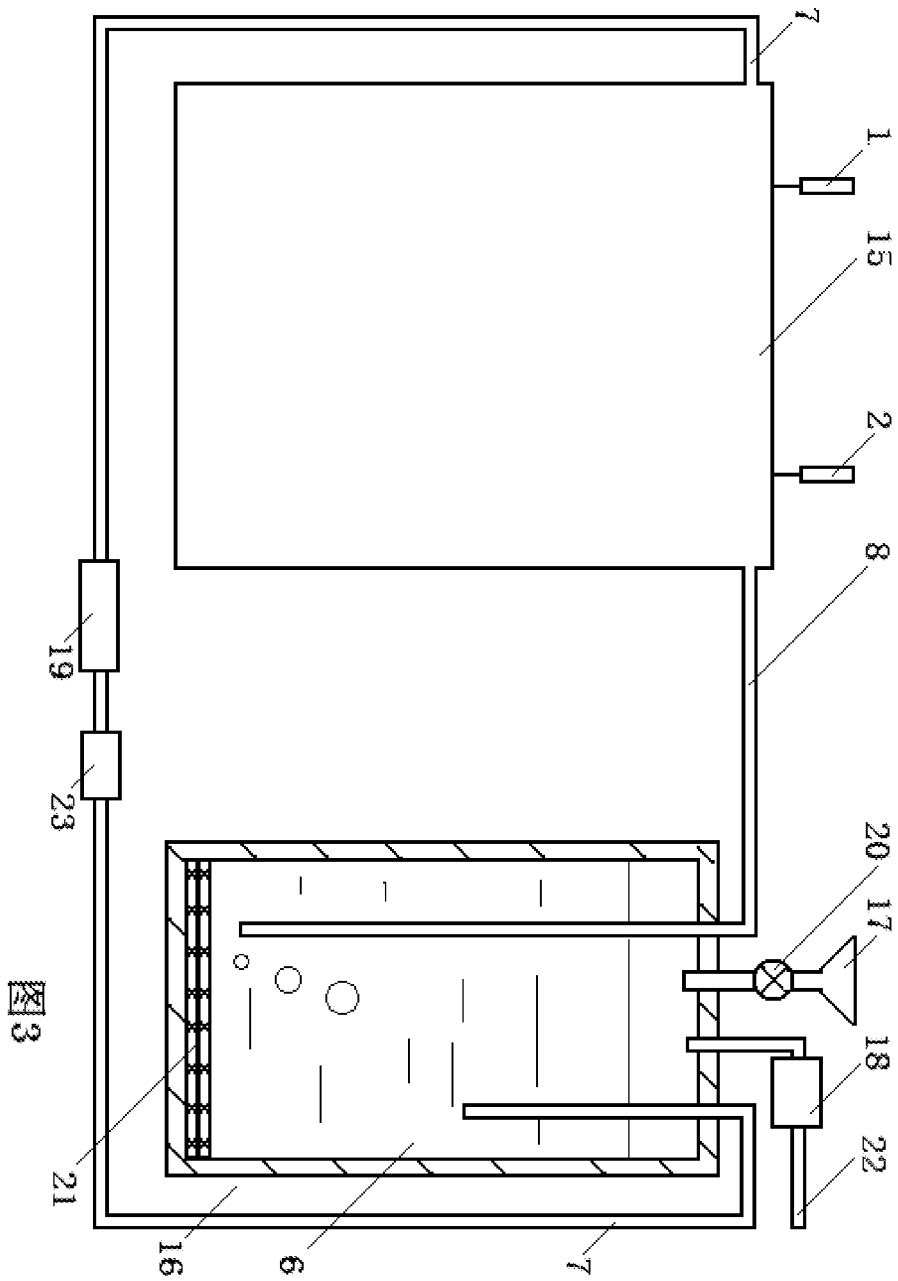
8、根据权利要求 1 所述电化学锌-水制氢储氢系统，其特征在于：外电源给每个锌电极-电解液-析气电极组成的电化学体系单位的充电储氢电压为：大于 1.66 伏，小于 3.00 伏；每平方厘米析气电极对应 0.07 毫升/分钟到 1.4 毫升/分钟的放电制氢气量。
30

9、一种权利要求 1 所述电化学锌-水制氢储氢系统的应用，其特征在于：当电化学锌-水制氢储氢系统充电储氢后，放电制氢，向内燃机通入质量分数 0.1%-5% 的氢配合燃料燃烧；有本系统配合的内燃机当作业负荷需求低于 50% 时，让内燃机
35

同时带动发电机，提高内燃机的负荷率，将满足作业负荷之外多余的机械能转化为电能，采用转化后的电能在电化学锌-水制氢储氢系统上充电储氢，充电时产生的氧气也可以通入内燃机进一步促燃，充电几十秒到几分钟，然后拖动放电制氢几十秒到几分钟，氢气通入内燃机，配合燃料燃烧；如此反复循环。







INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/071251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <p style="text-align: center;">See extra sheet</p> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <p style="text-align: center;">IPC: C25B, H01M8/12/, C01B3/</p> Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <p style="text-align: center;">CNKI, CPRS, WPLEPODOC, PAJ: "ZN" ,ZINC ,ZINCUM, HYDROGEN+ , "H2"</p>		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US6770186B2 (ELDAT COMMUNICATION LTD), 03 Aug. 2004 (03.08.2004) , see its claims 13, 15, 20, 30, 34, 67 and 68, figures 11-15 and the related parts in the description for explaining those figures.	1-9
A	CN1854063A (HUANG CHAO et al), 01 Nov. 2006 (01.11.2006) , see its claims 1-9	1-9
A	CN1853005A (GILLETTE COMPANY A DELAWARE CO), 25 Oct. 2006 (25.10.2006) , see its figure 1 and pages 7-9 of the description.	1-9
A	US6991719B2 (DHAR S K et al), 31 Jan. 2006 (31.01.2006) , see its claims 1-16	1-9
A	CN1417880A (UNIV TIANJIN), 14 May 2003 (14.05.2003) , see its claims 1-9	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 13 May 2009 (13.05.2009)	Date of mailing of the international search report 25 Jun. 2009 (25.06.2009)	
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451	Authorized officer Ma, Xiufang Telephone No. (86-10) 62085177	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2009/071251

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US6770186B2	03.08.2004	US2003091503A1	15.05.2003
CN1854063A	01.11.2006	WO2006114034 A	02.11.2006
		US2008190781A	14.08.2008
		JP2008539328T	13.11.2008
CN1853005A	25.10.2006	US2004229090 A1	18.11.2004
		WO2004105171 A2	02.12.2004
		EP1629561A2	01.03.2006
		BRPI0410321A	23.05.2006
		US7169497B2	30.01.2007
		JP2007503705T	22.02.2007
US6991719B	31.01.2006	US2004226830A1	18.11.2004
CN1417880A	14.05.2003	CN1290220C	13.12.2006

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2009/071251

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

C25B1/02 (2006.01) i
H01M12/06 (2006.01) i
C25B9/00 (2006.01) i
H01M8/20 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2009/071251

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: C25B, H01M8/12/,C01B3/

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI,CPRS,WPI,EPODOC,PAJ: 黄潮, 氢,H₂, 锌,Zn, 电化学,电解,电合成,电沉积,电极, 储,贮,存, "ZN", ZINC, ZINCUM, HYDROGEN+, "H₂"

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	US6770186B2 (ELDAT COMMUNICATION LTD), 03.8月 2004 (03.08.2004) ,参见其权利要求13, 15, 20, 30, 34, 67和68, 附图11-15以及说明书对所述附图的描述部分	1-9
A	CN1854063A(黄潮等), 01.11月 2006(01.11.2006) ,参见其权利要求 1-9	1-9
A	CN1853005A(吉莱特公司), 25.10月 2006(25.10.2006) ,参见其附图 1 和说明书 7-9 页	1-9
A	US6991719B2(DHAR S K et al), 31.1月 2006(31.01.2006) ,参见其权利要求 1-16	1-9
A	CN1417880A(天津大学), 14.5月 2003(14.05.2003) ,参见其权利要求 1-9	1-9

其余文件在 C 栏的续页中列出。

见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
13.5月 2009(13.05.2009)

国际检索报告邮寄日期
25.6月 2009 (25.06.2009)

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

授权官员
马秀芳
电话号码: (86-10) **62085177**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2009/071251

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
US6770186B2	03.08.2004	US2003091503A1	15.05.2003
CN1854063A	01.11.2006	WO2006114034 A	02.11.2006
		US2008190781A	14.08.2008
		JP2008539328T	13.11.2008
CN1853005A	25.10.2006	US2004229090 A1	18.11.2004
		WO2004105171 A2	02.12.2004
		EP1629561A2	01.03.2006
		BRPI0410321A	23.05.2006
		US7169497B2	30.01.2007
		JP2007503705T	22.02.2007
US6991719B	31.01.2006	US2004226830A1	18.11.2004
CN1417880A	14.05.2003	CN1290220C	13.12.2006

A. 主题的分类

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

C25B1/02 (2006.01) i

H01M12/06 (2006.01) i

C25B9/00 (2006.01) i

H01M8/20 (2006.01) i