



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108603296 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201680081806.5

(22)申请日 2016.12.14

(30)优先权数据

2015905154 2015.12.14 AU

2015905155 2015.12.14 AU

2015905156 2015.12.14 AU

2015905158 2015.12.14 AU

2015905160 2015.12.14 AU

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/AU2016/051231 2016.12.14

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/100842 EN 2017.06.22

(71)申请人 奥克海德莱克斯控股有限公司

地址 澳大利亚新南威尔士州

(72)发明人 G·F·斯维吉斯 E·A·塞莫尔

P·蒂瓦里 G·塞库拉斯

(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 陈小刚 钱孟清

(51)Int.Cl.

C25B 1/04(2006.01)

C25B 11/06(2006.01)

C25B 15/00(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

C25B 1/00(2006.01)

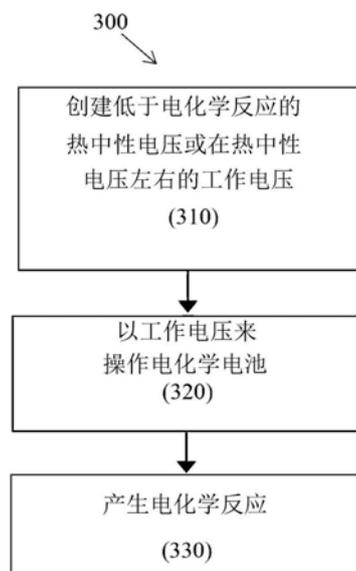
权利要求书4页 说明书55页 附图16页

(54)发明名称

用于高效地操作电化学电池的方法和系统

(57)摘要

公开了电化学电池及使用或操作方法。在一个方面,公开了一种用于管理电化学电池的方法,该方法包括以低于电化学反应的热中性电压或在热中性电压左右的工作电压来操作电化学电池。在另一方面,公开了一种电化学电池,包括电极、电极之间的电解质、以及施加到电极中的至少一者以促进电化学电池的工作电压处的电化学反应的催化剂,其中所述工作电压低于电化学反应的热中性电压或在热中性电压左右。还公开了用于电化学电池的各种催化剂,包括各种催化材料与聚四氟乙烯(PTFE)的混合物。



1. 一种用于管理包括电极以及所述电极之间的电解质的电化学电池的方法,所述方法包括:

创建所述电化学电池的工作电压,所述工作电压低于在工作温度下电化学反应的热中性电压或在所述热中性电压左右;以及

以所述工作电压和所述工作温度来操作所述电化学电池以产生所述电化学反应,

其中施加到所述电极中的至少一者的催化剂在所述工作电压和所述工作温度下促进所述电化学反应。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述工作电压低于所述热中性电压。

3. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,所述工作电压在所述热中性电压之处或左右。

4. 如权利要求1到3中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电化学反应是吸热电化学反应,并且热从加热器或加热元件被施加到所述吸热电化学反应。

5. 如权利要求1到4中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电化学反应是吸热电化学反应,并且热从以下中之一者或多者被施加到所述吸热电化学反应:电阻加热、上游或下游废热、分开的工艺的非相关的废热、和/或环境空气。

6. 如权利要求1到5中的任一项所述的方法,其特征在于,没有对所述电化学电池的主动冷却。

7. 如权利要求1到6中的任一项所述的方法,其特征在于,热隔离包封了所述电化学电池。

8. 如权利要求1到7中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电化学电池是水电解器,并且所述电化学反应是水电解。

9. 如权利要求8所述的方法,其特征在于,所述催化剂促进电催化水电解。

10. 如权利要求1到9中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂被施加到所述电极两者上。

11. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,所述催化剂在低于用于水电解的热中性电压的工作电压处促进水电解。

12. 如权利要求1到11中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂从以下各项的群中选择:贵金属、铂黑、以碳材料为支撑的Pt、碳黑上的Pt、碳材料上的Pt/Pd、碳黑上的Pt/Pd、IrO₂、RuO₂、以及它们的组合。

13. 如权利要求1到11中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂从以下各项的群中选择:镍、纳米颗粒镍、海绵镍、雷尼镍、镍泡沫、镍合金、NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo、镍氧化物、镍氢氧化物、镍羟化物、及其组合。

14. 如权利要求1到11中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂从以下各项的群中选择:尖晶石、NiCo₂O₄、Co₃O₄、LiCo₂O₄、及其组合。

15. 如权利要求1到11中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂从以下各项的群中选择:钙钛矿、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃、Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃、及其组合。

16. 如权利要求1到11中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂从以下各项的群中选择:铁、铁化合物、纳米颗粒铁粉、钼化合物、MoS₂、钴、钴化合物、纳米颗粒钴粉、锰、锰化合物、纳米颗粒锰粉、及其组合。

17. 如权利要求1到16中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂在干燥时包括:
约5%到约95%重量的PTFE,
约5%到约95%重量的催化材料。
18. 如权利要求1到16中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂在干燥时包括:
约5%到约90%重量的PTFE,
约5%到约90%重量的未涂敷碳黑,以及
约5%到约90%重量的催化材料。
19. 如权利要求1到18中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂在电流密度下产生热。
20. 如权利要求1到19中的任一项所述的方法,其特征在于,电流密度变化以使所述电化学电池维持在恒定工作温度之处或左右。
21. 如权利要求20所述的方法,其特征在于,所述电流密度是以波形来供应的。
22. 如权利要求1到21中的任一项所述的方法,其特征在于,所述催化剂在小于或等于 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 的低电流密度处促进电化学反应。
23. 如权利要求22所述的方法,其特征在于,所述低电流密度是:
小于或等于 $40\text{mA}/\text{cm}^2$,
小于或等于 $30\text{mA}/\text{cm}^2$,
小于或等于 $25\text{mA}/\text{cm}^2$,
小于或等于 $20\text{mA}/\text{cm}^2$,
小于或等于 $18\text{mA}/\text{cm}^2$,
小于或等于 $16\text{mA}/\text{cm}^2$,
小于或等于 $14\text{mA}/\text{cm}^2$,
小于或等于 $13\text{mA}/\text{cm}^2$,
小于或等于 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,或者
小于或等于 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。
24. 如权利要求1到23中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电化学电池的工作温度大于或等于 20°C 。
25. 如权利要求24所述的方法,其特征在于,所述电化学电池的工作温度:
大于或等于 30°C ,
大于或等于 40°C ,
大于或等于 50°C ,
大于或等于 60°C ,
大于或等于 70°C ,
大于或等于 80°C ,
大于或等于 100°C ,
大于或等于 150°C ,
大于或等于 200°C ,或者
大于或等于 400°C 。
26. 如权利要求1到25中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电化学电池的电效率

超过70%。

27. 如权利要求26所述的方法,其特征在于,所述电化学电池的电效率:

超过75%,

超过80%,

超过85%,

超过87%,

超过90%,

超过93%,

超过95%,

超过97%,

超过99%,或者

超过99.9%。

28. 如权利要求1到27中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电极之间没有放置离子交换膜。

29. 如权利要求1到27中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电极之间没有放置隔膜。

30. 如权利要求1到29中的任一项所述的方法,其特征在于,所述电解质是液体电解质或胶体电解质。

31. 如权利要求1到30中的任一项所述的方法,其特征在于,从所述电化学反应产生至少一种气体,并且在所述电极中的任一者处基本上没有形成所述至少一种气体的气泡,或者在所述电极中的任一者处没有形成所述至少一种气体的气泡。

32. 一种电化学电池,包括:

电极;

所述电极之间的电解质;以及

施加到所述电极中的至少一者以促进所述电化学电池的工作电压处的电化学反应的催化剂;

其中所述工作电压低于所述电化学反应的热中性电压或在所述热中性电压左右。

33. 如权利要求32所述的电化学电池,其特征在于,所述工作电压低于所述热中性电压。

34. 如权利要求32所述的电化学电池,其特征在于,所述工作电压在所述热中性电压之处或左右。

35. 如权利要求32到34中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,所述电化学电池是水电解器,并且所述电化学反应是水电解。

36. 如权利要求32到35中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,包括将热施加到作为吸热电化学反应的所述电化学反应的加热器或加热元件。

37. 如权利要求36所述的电化学电池,其特征在于,所述加热器或所述加热元件从电阻加热来施加所述热。

38. 如权利要求37所述的电化学电池,其特征在于,所述电阻加热发生在与所述电解质接触的一个或多个电组件处。

39. 如权利要求32到38中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,没有主动冷却系统。

40. 如权利要求32到39中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,包括包封所述电化学电池的热隔离。

41. 如权利要求32到40中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,所述电极之间没有放置离子交换膜。

42. 如权利要求32到41中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,所述电极之间没有放置隔膜。

43. 如权利要求32到42中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,所述电解质是液体电解质或胶体电解质。

44. 如权利要求32到43中的任一项所述的电化学电池,其特征在于,从所述电化学反应产生至少一种气体,并且在所述电极中的任一者处基本上没有形成所述至少一种气体的气泡,或者在所述电极中的任一者处没有形成所述至少一种气体的气泡。

45. 一种用于包括电极以及所述电极之间的电解质的电化学电池的催化剂,所述催化剂包括以下各项的混合物:

从以下各项的组中选择一个或多个催化材料:

贵金属、铂黑、以碳材料为支撑的Pt、碳黑上的Pt、碳材料上的Pt/Pd、碳黑上的Pt/Pd、 IrO_2 、 RuO_2 、镍、纳米颗粒镍、海绵镍、雷尼镍、镍泡沫、镍合金、NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo、镍氧化物、镍氢氧化物、镍羟化物、尖晶石、 NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 、 LiCo_2O_4 、钙钛矿、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、铁、铁化合物、纳米颗粒铁粉、钼化合物、 MoS_2 、钴、钴化合物、纳米颗粒钴粉、锰、锰化合物、以及纳米颗粒锰粉;以及

聚四氟乙烯(PTFE);

其中催化剂能被施加到所述电极中的至少一者以在所述电化学电池的工作电压处促进电化学反应,所述工作电压低于所述电化学反应的热中性电压或在所述热中性电压左右。

46. 如权利要求45所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂在干燥时包括:

约5%到约95%重量的所述PTFE,以及

约5%到约95%重量的所述一种或多种催化材料。

47. 如权利要求45所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂在干燥时包括:

约5%到约90%重量的所述PTFE,

约5%到约90%重量的未涂敷碳黑,以及

约5%到约90%重量的所述一种或多种催化材料。

48. 如权利要求45到47中的任一项所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂被施加到所述电极两者上。

49. 如权利要求45到48中的任一项所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂在低于用于水电解的热中性电压的工作电压处促进水电解。

用于高效地操作电化学电池的方法和系统

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学电池的高效或经改进操作,具体而言但非排他地涉及气体-液体电化学电池的高效或经改进操作,该电化学电池涉及气体-液体界面,并且该电化学电池促进一个或多个气体-液体界面处的总体反应。

背景技术

[0002] 多种电化学电池促成液体-到-气体或气体-到-液体转变。因为涉及气-液界面,所以此类转变通常是低能效的。即,它们通常固有地浪费能量。低能效性通常源自催化、导体以及电解质处发生的基本过程。

[0003] 例如,许多电化学液体-到-气体转变涉及液体电解质溶液中气泡的形成或存在。因而,氯碱工艺中使用的电化学电池通常分别在阳极和阴极处生成气泡形式的氯气和氢气。电化学电池中的气泡一般具有增加在电池中进行化学转变所需的电能的效果。这源于包括以下各项的效果:

[0004] (1) 气泡形成:为了创建气泡,与电极表面紧密相邻的液体电解质中的过饱和气体必须组合以形成小气泡。气泡初始通过大内部压力(称为‘拉普拉斯’压力)来创建和维持。此类气泡通常非常小,并且因为拉普拉斯压力与所需的内部压力成反比,所以它们必须一定包含具有高内部压力的气体。例如,根据Yannick De Strycker的题为“A bubble curtain model applied in chlorate electrolysis(氯酸盐电解中应用的气泡帘模型)”(发布于瑞典哥德堡Chalmers University of Technology,2012)的论文,在电化学氯酸盐生产中在阴极处形成的氢气气泡在大气压下估计为初始地直径约3.2nm,使得它们的内部(‘拉普拉斯’)压力必须是约824巴。产生此类气泡所需的附加能量在本领域中被称作气泡超电势。气泡超电势可以是很大的。在上述情形中,单单在阴极处的氢气的气泡形成估计使电池电压增加约0.1V。一旦形成,非常小的初始气泡作为它们的大内部压力的结果而自发地膨胀。在大气压下在氯酸盐生产中的氢气生成的上述情形中,发现初始气泡膨胀到约0.1mm直径,在这一阶段,气泡内部的压力等于气泡外部的压力。

[0005] (2) “气泡覆盖”/“气泡帘”:研究表明,气泡通常形成在电极表面上的裂隙、裂缝或其他微米或纳米级不规则物中。这一效果由以下事实驱动:根据拉普拉斯方程,气泡的半径越小,气泡内部的压力必须越高,以推升气泡并维持气泡。因此,形成具有小体积但大半径的气泡具有基本的热力学(能量)优点。这只能发生在可存在于许多电极表面上的微小裂隙、裂缝与类似不规则物内。此类特征内形成的气泡不是球形,而是填充该特征的一部分——通常是最深部分。此类气泡具有非常小的体积。然而,在此类特征中形成的气泡具有沿该裂缝或不规则物的长度延伸的大半径。较大半径意味着此类气泡的内部压力可能比相同体积的球形气泡低得多。因此与球形气泡相比,此类基于‘裂缝’的气泡将以所讨论气体的较低水平的电解质过饱和来形成。即,在此类特征中形成的气泡(即,基于‘裂缝’的气泡)利于在形成于电极表面上的球形气泡之前形成。

[0006] 这一类型的基于‘裂缝’的气泡通常在电极表面上的‘裂缝’特征内开始,并随后膨

胀出裂缝成为很大程度上为球形的形状。所得的气泡随后通过其附着到该气泡最初在其中形成的‘裂缝’而维持在电极的表面上。在电极表面处具有多个此类附着气泡的效果是在液体电解质与电极的活性表面之间创建气泡“帘”。这一“气泡帘”(或即“气泡覆盖”)通常阻止电解质移动到电极表面,从而减缓或甚至中止反应。为了克服这一效应,许多电化学电池采用持续机械抽取来使电解质扫过电极的表面以驱逐表面气泡。由泵汲取的所得电流降低了电化学电池的总效率。

[0007] (3) 导电通路中的气泡(“空隙度”)甚至在气泡从电极表面释放到电解质中之后,它们仍然妨碍电池中的电效率。在电学方面,气泡是包括两个电极之间的液体电解质的导电通路内的非导电空穴。所存在的此类非导电空穴的数目和相对体积越大,电池的总电阻越大。随着电流密度增加,在产生较大体积的气泡时,这一效应(在本领域中称为“空隙度”)变得尤其显著。在氯酸盐生产的上述示例中,已经估计出在高电流密度处,电极之间最高60%的空间可由气泡占据,从而使电池电压增加约0.6V。

[0008] 气体-液体电池内的固有低效的其他源涉及电极之间的电解质的欧姆电阻。为了闭合电路,电解质形成导电通路,其电阻需要被最小化。存在固有低效的若干其他源(在此未讨论),它们可以是因所涉及的特定反应而异的。

[0009] 更高效地操作液体-到-气体或气体-到-液体电化学电池的关键问题是找出减少或最小化固有低效(诸如上述那些)的方式。

[0010] 潜在减轻因子存在于涉及吸热反应的液体-到-气体或气体-到-液体变换的情形中。吸热反应消耗热量,从而意味着在涉及电流之外,还必须向此类反应供热。该热可(并且通常)来自低电效率和低能效,如上述那些。即,由以上叙述的类型的固有低电效率和低能效所生成的热可被部分地用来供应该反应所需的热,使得它不被浪费。

[0011] 理论上,对电池内的固有低效所生成的过量热与反应所需的热进行平衡事实上是可能的。这一情形存在于所谓的“热中性”电压(即,热中性电势)处。热中性电压被定义为电化学电池中的电压,其中来自催化剂、导体以及电解质处的固有低效的热等于反应本身所消耗的热。如果吸热反应使用电化学电池的在热中性电压之处的工作电压来执行,则反应物(至少在理论上)以100%的能效被转换成产物,因为输入到该系统的所有能量一定被转换成该反应的产物内的能量。即,电能和热能输入与该反应所需的电能和热能相匹配(并且被捕获在该反应的产物中),而没有与周围环境交换的过量能量。作为对比,如果该反应是在电化学电池的低于热中性电压的工作电压处执行,则需要向电池供热以避免该系统的自冷却(否则将看到电池变得越来越冷)。如果该反应在电化学电池的高于热中性电压的工作电压下进行,则生成过量热,并且电池向周围环境辐射净热——即,它变热。

[0012] 在实践中,情形当然是除了从上述类型的“固有”低效导出的热之外,大多数电化学电池还生成源自该电池的电阻的附加热。此外,对于大多数反应,尤其是涉及在接近环境温度(例如,低于100°C)下液体电解质中的气体-液体界面的那些反应,可用催化剂通常不足够高效来允许在热中性电压处的可行操作。

[0013] 常规电化学电池因此以高于热中性电压的工作电压来操作,其中它们生成大量的过量热,其源自催化剂、导体以及电解质处的‘固有’低效以及电路系统中的电阻加热两者。

[0014] 从最大化电化学电池的能效的观点来看,大量过量热的生成通常构成重大且难处理的实际问题。首先,过量热通常必须通过合适的冷却系统来移除,以维持电池中的恒定温

度并避免“热失控”。然而,冷却系统(诸如电驱动的冷却器)通常本身是高度低能效的。它们也是昂贵的。因而,不仅此类电化学电池在造成并浪费过量热,还必须花费进一步能量来移除该过量热。所得的倍增效应极大地减少了在例行操作期间电化学电池的能效,从而造成低总体能量转换效率。

[0015] 这些约束可由水电解器的示例来解说。水电解(也称为“水分解”)是电化学过程,由此通过在电化学电池内施加合适的电压(工作电压),水被转换成其组成气体,即氢气和氧气。该过程在环境温度下的热中性电压是1.482V。以这一电压工作的电池(没有其电组件的显著电阻加热)在理论上将不与其周围环境交换热量,并且消耗39kWh电能来制造1kg氢气。

[0016] 在实践中,水电解器比这低效。例如,在例行工作期间生成0.5-10kg/天的氢气的已知小型商用水电解器通常以1.8-2.2V工作且每生产1千克氢气消耗75-90kWh。此类电解器的总体能效因此在范围43-52%中。即,输入到此类电池的电能仅43-53%被转换成包含在所产生的氢气中的能量。每生产1千克氢气消耗超过39kWh的附加能量很大程度上归因于所生成的过量废热以及对移除该过量废热的高能量消耗冷却器的需求。

[0017] 给定氢气对所提出的将来氢经济的关键重要性,改进水电解器的能效被美国能源部认为是关键技术挑战,它发布了这一方面的正式目标以鼓励改进。

[0018] 为清楚起见,应当注意,水电解器以及其他类型的电化学电池展现出上文未讨论的其他形式的固有低效。一个示例是气体‘交叉流动’现象,在该现象中,在阴极处形成的氢气穿过电解质和电极之间的任何分隔件而污染在阳极处形成的氧气;并且在阳极处形成的氧气穿过电解质和任何分隔件而污染在阴极处形成的氢气。如果这些污染物接近氧气中氢气的爆炸下限或上限,则将造成安全问题。大量交叉流动通常具有降低阳极和/或阴极的法拉第效率的效果。在此类情形中,在氢气迁移到阳极并在那里被转换回水时,例如在阴极处消耗以制成氢气的电子被浪费。交叉流动可通过两种机制来在水电解器中发生:(i) 气体中的一者或两者的微气泡存留在分隔件的孔隙中的过程,从而造成阴极液室和阳极液室之间的气体通路,以及(ii) 液体电解质中的溶解气体在电极之间的迁移(透过分隔件)。

[0019] 概括而言,在改进促成液体-到-气体或气体-到-液体转变的电化学电池的能量效率方面存在重要挑战。作为这些和其他问题的结果,促进涉及气体和液体或胶体的电化学转变并且避免、改善或消除能量和电惩罚的新的或经改进的电池、设备和/或方法是有用的。

[0020] 在本说明书中对任何现有公开(或从中导出的信息)或已知的任何事物的引用不是且不应被当作对现有公开(或从中导出的信息)或已知事物形成本说明书相关的领域中的一般常识的一部分的任何形式的暗示的确认或承认。

发明内容

[0021] 提供本概述以便以简化形式介绍将在以下示例中进一步描述的一些概念。本概述并不旨在标识所要求保护主题的全部关键特征或必要特征,也不旨在用于限制所要求保护主题的范围。

[0022] 在一个方面,提供了一种用于管理电化学电池的方法,该方法包括以低于电化学反应的热中性电压或在热中性电压左右的工作电压来操作电化学电池。在另一方面,提供

了一种电化学电池,包括电极、电极之间的电解质、以及施加到电极中的至少一者以促进电化学电池的工作电压处的电化学反应的催化剂,其中所述工作电压低于电化学反应的热中性电压或在热中性电压左右。优选地,电化学反应是吸热电化学反应。

[0023] 在另一方面,提供了一种用于管理包括电极和电极之间的电解质的电化学电池的方法。该方法包括创建、设置、选择或施加电化学电池的低于热中性电压或在热中性电压左右的工作电压。可针对电化学电池的工作温度来创建、设置、选择或施加电化学电池的工作电压。催化剂优选地施加到电极中的至少一者以在工作电压和工作温度下促进电化学反应。在一示例中,工作电压可间接地创建或间接地施加,例如通过施加创建或因此施加电化学电池的工作电压的特定电流密度,这可依赖于工作温度。

[0024] 在工作电压低于热中性电压时,吸热电化学反应发生。然而,如果工作电压高于或甚至稍高于热中性电压,则弱吸热电化学反应发生。

[0025] 在另一方面,提供了一种用于管理包括电极以及电极之间的电解质的电化学电池的方法,该方法包括:利用、选择或施加工作电流密度和工作温度(或即操作温度),以使得工作电池电压低于电化学反应的热中性电压或在热中性电压左右。催化剂被施加到电极中的至少一者以在工作电压下促进电化学反应,并且电池能够经受工作温度而不受损或损坏。可任选地,电池可被卷绕或部分卷绕在热隔离材料中。

[0026] 在另一方面,提供了一种用于管理包括电极以及电极之间的电解质的电化学电池的方法,该方法包括:施加工作电流密度并允许电池的工作温度改变成新工作温度,在该新工作温度下,工作电池电压低于电化学反应的热中性电压或在热中性电压左右。催化剂被施加到电极中的至少一者以在工作电压下促进电化学反应,并且电池能够经受工作温度而不受损或损坏。可任选地,电池可被卷绕或部分卷绕在热隔离材料中。在这一方面,该管理方法被称为“热自调节”。

[0027] 在另一非限制性示例方面,提供了一种用于包括电极以及电极之间的电解质的电化学电池的催化剂,该催化剂包括以下各项的混合物:

[0028] 从以下各项的组中选择的一种或多种催化材料:

[0029] 贵金属、铂黑、以碳材料为支撑的Pt、碳黑上的Pt、碳材料上的Pt/Pd、碳黑上的Pt/Pd、IrO₂、RuO₂、镍、纳米颗粒镍、海绵镍、雷尼镍、镍泡沫、镍合金、NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo、镍氧化物、镍氢氧化物、镍羟化物、尖晶石、NiCo₂O₄、Co₃O₄、LiCo₂O₄、钙钛矿、La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃、Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃、铁、铁化合物、纳米颗粒铁粉、钼化合物、MoS₂、钴、钴化合物、纳米颗粒钴粉、锰、锰化合物、以及纳米颗粒锰粉;以及

[0030] 聚四氟乙烯(PTFE)。

[0031] 优选地,催化剂能被施加到所述电极中的至少一者以在所述电化学电池的工作电压处促进电化学反应,对于吸热电化学反应而言,优选地但非必需地,所述工作电压低于所述电化学反应的热中性电压或在所述热中性电压左右。

[0032] 在另一方面,提供了一种用于管理包括电极以及电极之间的电解质的电化学电池的方法,该方法包括:以低于热中性电压或在热中性电压左右的工作电压来操作电化学电池;其中被施加到电极中的至少一者的催化剂在工作电压下促进电化学反应。

[0033] 在另一方面中,提供了一种电化学电池,包括:电极;所述电极之间的电解质;以及施加到所述电极中的至少一者以促进所述电化学电池的工作电压下的电化学反应的催化

剂;其中所述工作电压低于所述电化学反应的热中性电压或在所述热中性电压左右。

[0034] 在一个示例中,工作电压低于热中性电压。在另一示例中,工作电压在热中性电压之处或左右。在另一示例中,电化学反应是吸热电化学反应,且热从加热器或加热元件(其可包括电化学电池本身或其中的充当加热元件的组件)被施加到吸热电化学反应。在另一示例中,电化学反应是吸热电化学反应,且来自电阻加热(其可包括来自电化学电池本身或其中的组件的电阻加热)的热被施加到吸热电化学反应。在另一示例中,没有电化学电池的例如通过冷却系统的主动冷却。在另一示例中,热隔离部分地或完全地包封电化学电池。

[0035] 在另一示例中,电化学电池是水电解器且电化学反应是水电解。在另一示例中,催化剂促进电催化水电解。在又一示例中,催化剂被施加到电极两者。在又一示例中,催化剂在低于水电解的热中性电压、在热中性电压之处或左右的工作电压下促进水电解。

[0036] 在另一示例中,电极之间没有放置离子交换膜。在又一示例中,电极之间没有放置隔膜(例如,分隔件)。在又一示例中,电解质是液体电解质或胶体电解质。在又一示例中,从电化学反应产生至少一种气体。

[0037] 在其他示例中,在电极之一或两者处没有形成或产生该至少一种气体的气泡,或基本上没有形成或产生该至少一种气体的气泡。在各示例实施例中,“基本上没有气泡形成”或“基本上无气泡”或“基本上没有气泡”意指少于15%的所产生气体采取电解质中的气泡的形式。在另一示例实施例中,少于10%的所产生气体采取电解质中的气泡的形式。在其他示例实施例中,少于8%、少于5%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.5%、或少于0.25%的所产生气体采取电解质中的气泡的形式。

[0038] 优选地,催化剂包含以下催化材料中的一者或多者或其组合:在优选但非限制性示例中,催化剂包含以下催化材料中的一者或多者:(i) 贵金属(独立的或受支撑的),包括但不限于铂黑、由碳材料支撑的Pt(例如,碳黑上的Pt)、碳材料上的Pt/Pd(例如,碳黑上的Pt/Pd)、IrO₂、以及RuO₂; (ii) 镍,包括但不限于:(a) 纳米颗粒镍,(b) 海绵镍(例如,雷尼镍)以及(c) 镍泡沫;(iii) 镍合金,包括但不限于NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo;(iv) 镍氧化物、氢氧化物、羟化物及其组合,而非限制;(v) 尖晶石,包括但不限于NiCo₂O₄、Co₃O₄以及LiCo₂O₄; (vi) 钙钛矿,包括但不限于La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃以及Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃; (vii) 铁以及铁化合物,包括但不限于纳米颗粒铁粉等;(viii) 钼化合物,包括但不限于MoS₂; (ix) 钴以及钴化合物,包括但不限于纳米颗粒钴粉等;以及(x) 锰以及锰化合物,包括但不限于纳米颗粒锰粉等。同样优选地,催化剂在干燥时包括:约5%到约95%重量的PTFE,以及约5%到约95%重量的催化材料。在另一非限制性示例中,催化剂在干燥时包括约5%到约90%重量的PTFE,约5%到约90%重量的未涂敷碳黑,以及约5%到约90%重量的催化材料。

[0039] 在另一示例中,催化剂在所施加的电流密度下产生热。在另一示例中,电流密度被改变以使电化学电池维持在恒定工作温度之处或左右。在另一示例中,电流密度是以波形来供应的。在另一示例中,催化剂在小于或等于50mA/cm²的低电流密度下促进电化学反应。在另一示例中,电化学电池的工作温度大于或等于20°C。在另一示例中,电化学电池的电效率超过70%。

[0040] 附图简述

[0041] 现在将仅作为非限制性示例且参考附图来描述各说明性实施例。根据以下描述,

各示例实施例将变得明显,以下描述仅作为至少一个优选但非限制性的实施例的示例给出且结合附图来描述。

[0042] 图1示意性地描绘了可被用作本公开实施例中的示例液体-气体电化学电池(未按比例)。

[0043] 图2示意性地描绘了对在电化学电池中的液体-气体界面之处或附近形成的气体可用的选项。

[0044] 图3解说了用于管理电化学电池的示例方法。

[0045] 图4示意性地描绘了用于液体-气体电化学电池中的空穴的第一示例布置。

[0046] 图5示意性地描绘了用于液体-气体电化学电池中的空穴的第二示例布置。

[0047] 图6描绘了作为温度的函数的水电解的(理论)电池电势和能量要求。

[0048] 图7示意性地描绘了包括两个气体扩散电极且其标准工作电流密度是 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 的示例电解器。

[0049] 图8描绘了在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度 80°C 的温度下针对包含示例催化剂的电池测得的各种电压和电流分布曲线。

[0050] 图9描绘了在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下在以下条件下针对包含示例催化剂的电池测得的各种电压分布曲线:(a)在环境温度(25°C)下没有温度控制,(b)在 80°C 温度下,具有温度控制,没有高效热隔离,以及(c)在 80°C 温度下,具有温度控制,具有高效热隔离。

[0051] 图10描绘了本公开实施例的示例电池。

[0052] 图11描绘了用于示例串联电化学电池的汇流条连接。

[0053] 图12描绘了用于由图11中的汇流条生成的热的示例建模数据。

[0054] 图13描绘了用于由图11中的所有各种电元件在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下生成的热(忽略由催化剂和无功能电组件所生成的热)的示例建模数据。

[0055] 图14描绘了用于由图11中的所有各种电元件在 $10.85\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下生成的热(忽略由催化剂和无功能电组件所生成的热)的示例建模数据。

[0056] 详细描述和示例

[0057] 仅作为示例被给予的以下模式、特征或方面被描述以提供一个或多个优选实施例的主题的更确切理解。

[0058] 示例电化学电池和操作方法

[0059] 2013年6月11日提交的题为“Gas Permeable Electrodes and Electrochemical Cells(气体可渗透电极和电化学电池)”的国际专利公开No.W02013/185170通过援引纳入于此,并且描述了气体扩散电极(包括各种碱性和酸性电解器并且包括气体生成电极)及其各方面,它们可以螺旋卷绕或保持“平坦薄片”格式并被用在本发明示例中。

[0060] 通过援引纳入于此并且可被用在本发明示例中的示例电池、模块、结构以及电极(包括气体生成电极)和操作方法的进一步方面和细节在申请人先前在2014年7月30日提交的题为“Modular Electrochemical Cells(模块化电化学电池)”国际专利公开No.W02015/013766;申请人先前在2014年7月30日提交的题为“Composite Three-Dimensional Electrodes and Methods of Fabrication(复合三维电极及制造方法)”的国际专利公开No.W02015/013765;申请人先前在2014年7月30日提交的题为“Electro-Synthetic or Electro-Energy Cell With Gas Diffusion Electrode(s)(具有气体扩散电极的电合成

或电能电池)”的国际专利公开No.WO2015/013767;申请人先前在2014年7月30日提交的题为“Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions(用于管理电化学反应的方法和电化学电池)”的国际专利公开No.WO2015/013764;申请人先前在2014年12月10日提交的题为“Electrochemical Cells and Components Thereof(电化学电池及其组件)”的国际专利公开No.WO2015/085369;以及申请人先前在2016年12月14日提交的题为“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density(能够以高电流密度来工作的电化学电池及其组件)”和“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage(能够以高电压来工作的电化学电池及其组件)”的国际专利申请中描述,它们全部通过援引纳入于此。

[0061] 以上专利申请中描述的电极、电化学电池和/或操作方法可以用在本公开实施例中。

[0062] 参考图1,解说了电化学电池10的非限制性示例。电化学电池10包括存在于阳极20和阴极30(即,电极20、30)之间和/或周围的电解质15,优选地是能经受电解质压力的液体电解质或胶体电解质。阳极20可以是气体生成电极,和/或阴极30可以是气体生成电极。阳极20或阴极30中的任一者可被称为相应于另一电极的反电极。例如,可提供电极20和反电极30,或电极30和反电极20。可任选地,包含合适催化剂的导电层或区域在电极20、30的表面之上、嵌入其中、或靠近表面。优选地,阳极20和阴极30处的电极和催化剂层是气体可渗透的。电化学电池10包括用于包含电解质15的外壳或容器40。第一气体区、通道或管道50被形成为阳极20的一部分、邻近或接近阳极20,用于收集和/或运送在阳极110处产生的第一气体70(如果有的话)。第二气体区、通道或管道60被形成为阴极30的一部分、邻近或接近阴极30,用于收集和/或运送在阴极120处产生的第二气体80(如果有的话)。在电化学电池10中,可以分开地或一起提供第一气体区、通道或管道50和第二气体区、通道或管道60。取决于特定反应,第一气体70和/或第二气体80可被产生,并且可任选地运出电化学电池10。气体逸出的方向仅用于解说,且可被改变。

[0063] 第一气体区、通道或管道50提供了位于电极20处或附近的一个或多个空体积的一种示例形式。第二气体区、通道或管道60也提供了位于电极30处或附近的分开的一个或多个空体积的一种示例形式。

[0064] 电流(具有相关联的电流密度)被施加到电极20、30,或者电压(工作电压)可以跨电极20、30来被施加,使用电功率源。在阳极20或阴极30表面处没有形成或基本上没有形成第一气体70和/或第二气体80的气泡。即,电化学电池在阳极和/或阴极处基本上无气泡形成,即基本上无气泡。这意味着在阳极和/或阴极处形成或产生的气体的小于15%采取电解质中的气泡的形式。在特定示例中,阳极20和/或阴极30可包括多孔导电材料,它可以是柔性的。优选地,多孔导电材料是气体可渗透的且是液体可渗透的(即,电解质可渗透的)。阳极20和/或阴极30可包括或者靠近、固定到或相邻于气体可渗透材料,它也可以是柔性的。优选地,气体可渗透材料是气体可渗透且液体不可渗透的(即,电解质不可渗透的),并且因而阳极20和/或阴极30复合结构可以是气体可渗透且液体不可渗透的(即,电解质不可渗透的),并且可任选地是柔性的。优选地,气体可渗透材料是非导电的。阳极20和/或阴极30可以是气体扩散电极(GDE)。在优选示例中,可使用泵将电解质15抽取通过电极20、30。在其他

示例实施例中,少于10%的所产生气体采取电解质中的气泡的形式。在其他示例实施例中,少于8%、少于5%、少于3%、少于2%、少于1%、少于0.5%、或少于0.25%的所产生气体采取电解质中的气泡的形式。

[0065] 对气体可渗透材料的引用应当被认为是包括任何形式或类型的气体可渗透介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构、或它们的组合的一般引用。

[0066] 对气体可渗透材料的引用还应被认为任何介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构,这些介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构是可渗透的以允许移动、转移、渗透或运送一种或多种气体穿过或跨过该材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构(即,气体可渗透材料)的至少一部分。即,制成气体可渗透材料的物质本身可以或可以不是气体可渗透的,但由该物质形成或制成或者至少部分地由该物质形成或制成的材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构是气体可渗透的。气体可渗透材料可以是多孔的、可以是至少一种非多孔材料和一种多孔材料的复合、或可以完全是非多孔的。气体可渗透材料也可被称为“可呼吸”材料。仅作为阐明示例而不施加任何限制,气体可渗透材料的示例是多孔基体,且制成或形成气体可渗透材料的物质的示例是PTFE。

[0067] 电极可由多孔导电材料提供或包括多孔导电材料。优选地,多孔导电材料是气体可渗透的且是液体可渗透的。

[0068] 对多孔导电材料的引用应被认为任何介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构,这些介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件、或结构是可渗透的以允许移动、转移、渗透或运送一种或多种气体和/或液体穿过或跨过该材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构(即,多孔导电材料)的至少一部分。即,制成多孔导电材料的物质本身可以或可以不是气体和/或液体可渗透的,但由该物质形成或制成或者至少部分地由该物质形成或制成的材料、介质、物品、层、膜、阻挡、基体、元件或结构是气体和/或液体可渗透的。多孔导电材料可以是复合材料,例如包括一种以上类型的导电材料、金属材料、或者包括导电或金属材料以及非金属材料。

[0069] 仅作为阐明示例而不施加任何限制,多孔导电材料的示例包括多孔或可渗透金属、导体、网状物、网格、点阵、布、编织或非编织结构、网或打孔薄片。多孔导电材料也可以是具有“类金属”导电属性的材料。例如,多孔碳布可被认为是多孔导电材料,因为它的导电属性类似于金属的导电属性。

[0070] 多孔导电材料可以是复合材料,例如包括一种以上类型的导电材料、金属材料、或者包括导电或金属材料以及非金属材料。此外,多孔导电材料可以是涂敷在气体可渗透材料的至少一部分上的一种或多种金属材料,例如喷涂、或涂敷或沉积在与气体可渗透材料相关联地使用的分开的气体可渗透材料的至少一部分上。仅作为阐明示例而不施加任何限制,多孔导电材料的示例包括多孔或可渗透金属、导体、网状物、网格、点阵、布、编织或非编织结构、网或打孔薄片。多孔导电材料可以是附连到气体可渗透材料的分开的材料/层,或可以形成在气体可渗透材料之上和/或作为其一部分(例如,通过涂敷或沉积)。

[0071] 电化学电池可以按“平坦薄片”(即,堆叠)或“螺旋卷绕”格式来提供。平坦薄片意味着电极(例如,阴极和/或阳极)由平面层或基本上平面的层来形成,使得平坦薄片电化学电池包括多个平面电极或基本上平面的电极。平坦薄片电化学电池可以与另一平坦薄片电化学电池堆叠在一起(一个在另一个之上,在电化学电池的串联或阵列中),以形成多个电

化学电池的分层堆叠(即,经堆叠电化学电池)。“平坦薄片”和“螺旋卷绕”电池、模块或反应器通常涉及以两层或更多层来堆叠的气体可渗透、液体不可渗透气体扩散电极薄片或层,其中电极(包括气体生成电极)通过分隔件或分隔层(例如不同电解质通道分隔件(它们是液体电解质可渗透的且旨在引导液体电解质穿透电池)和/或气体通道分隔件(它们是可渗透的且旨在引导气体穿透电池))彼此分开。可存在一种以上类型的气体通道。例如,可以存在两个不同的气体通道,一个用于第一气体(例如,在水电解电池中产生的氢气)且另一个用于第二气体(例如,在水电解电池中产生的氧气)。类似地,可存在用于一个以上电解质的分开通道。例如,在适于制造氯-次氯酸盐消毒化学品的经修改氯碱电池中,可存在用于馈送电解质(NaCl溶液,25%,PH 2-4)和产物电解质的分开通道。

[0072] 在“螺旋卷绕”布置中,所得的多电极堆绕核心元件紧密卷绕,以由此创建螺旋卷绕的电池或模块。核心元件可包含用来接通和/或电连接电池或模块的各组件的气体-液体和电管道中的一些或全部。例如,核心元件可以将该堆中用于一种或另一种特定气体的全部通道组合成单个管道,该单个管道随后被方便地装阀门以附连到外部气箱。核心元件可类似地包含将该模块的阳极和阴极连接到该模块上的仅两个外部电连接——正极和负极——的电气装置。

[0073] 螺旋卷绕的电池或模块优于其他模块布置的一个关键优点是它们在相对小的总体几何占用空间内提供高的总体电化学表面积。据信,螺旋卷绕的电化学模块在最小的合理占用空间内提供最高的可能活性表面积。螺旋卷绕的布置的另一优点在于与涉及隅角的其他几何形状相比,圆形物体更易于加压。所以,已发现螺旋设计对于其中通过施加高压来有利地影响电化学反应的电化学电池是有益的。

[0074] 不管反应器或电池布局是螺旋卷绕还是平坦薄片,模块化反应器单元可被工程设计成容易地附连到其他等同的模块化单元,以由此将整体反应器无缝地扩大到所需程度。经组合的模块化单元自身可被容纳在第二、稳健的外壳内,该外壳内包含通过模块化单元的所有液体且用作在互连的模块内存在的气体的第二容纳室。该第二、外部稳健的外壳内的各单独的模块化单元可容易地移除并与其他等同的模块交换,从而允许容易地替换缺陷或不良工作的模块。

[0075] 最小化气体溶解度和气泡形成

[0076] 在各示例实施例中,用于通过最小化气体溶解度和气泡形成来促进电化学电池的操作的方法和电池在申请人在2016年12月14日同时提交的国际专利申请“Methods of improving the efficiency of gas-liquid electrochemical cells(改进气体-液体电化学电池的效率的方法)”(它通过援引纳入于此)中描述。

[0077] 发明人认识到,在涉及电极(它们优选地是一个或多个气体生成电极)之间的液体或胶体电解质的电化学电池中,可在电池中的液体电解质内(例如,在电池中的电极的表面处)形成或建立的气体可进行以下三事之一:

[0078] (1) 气体可溶解在液体电解质中并移走;

[0079] (2) 气体可形成新的独立气泡;

[0080] (3) 气体可自然地或人工地加入现有气泡(或气体区)。即,气体可穿过现有气体-液体界面进入现有气相或气体区域。

[0081] 图2以示意图的形式解说了可供在气体-液体电池中的液体电解质内形成的气体

使用的三个不同通路1、2、3(遵循以上编号)。

[0082] 以上通路(1)对能量效率而言一般是有害的,因为电化学电池的电极之间的液体电解质中溶解气体的存在导致较高电阻,如US 20080160357教导的。它还提升了电极之间的交叉流动。

[0083] 出于在背景部分中被给予的原因,以上通路(2)对其电极之间具有液体或胶体电解质的电池的高效操作而言一般也是有害的。

[0084] 与已知预期相反,发明人认识到,以上通路(3)不一定对其电极之间具有液体或胶体电解质的电池的高效操作而言有害,如果(自然的或人工的)“现有气泡”(即,“气体区”或“一个或多个空体积”)位于电极之间的导电通路外部或基本上在其外部的话。

[0085] 一个或多个“空体积”可由一个或多个多孔结构来提供,该多孔结构可由一种或多种气体可渗透材料来提供。该一个或多个多孔结构或气体可渗透材料(提供一个或多个空体积)优选地是气体可渗透且液体不可渗透的,或者基本上是液体不可渗透的。该一个或多个多孔结构或气体可渗透材料(提供一个或多个空体积)还优选地是非导电的。

[0086] 发明人认识到,事实上,通路(3)提供了以确保气体形成不对电池的操作和效率有害的方式控制和处置气体形成的潜在地有用的手段。即,发明人非预期地认识到,代替寻求抑制或阻碍气泡形成,将气体形成引导到自然的或人工的、被设计成以不与电池的操作和效率相冲突或基本上不相冲突的方式接受并接纳气体形成的预先存在的气泡或气体区(即,一个或多个空体积)可能更有效。

[0087] 此外,发明人认识到,作为拉普拉斯方程的结果,事实上,与气体在表面上形成独立的新气泡(在‘裂缝’内或作为独立球形气泡)相比,液体新形成或溶解的气体加入自然的或人工的、大型的预先存在的气泡或气体区在能量上更有利。这是因为与新形成的球形气泡或表面‘裂缝’中的新形成的气泡相比,大型的预先存在的气泡(这也可被认为是气体区或空体积)将必然具有较大半径并且因此具有较低内部(‘拉普拉斯’)压力。

[0088] 此外,液体电解质内的溶解气体的浓度在自然的或人工的预先存在的气泡、气体区或空体积周围也必然被最小化,因为气泡、气体区或空体积提供了附加界面,过量气体分子有利地穿过该附加界面从液相逸出。具体而言,事实上,液体电解质在此类气泡附近变得过饱和是不可能的,因为气泡界面提供了现成路线以供过量气体从液相逸出。这是重要的,因为液体电解质中的溶解气体的量越低,其电阻越低,并且电池的能量效率/电效率越大,同时交叉流动也被抑制。

[0089] 因而,在特定示例实施例中,发明人认识到提供一个或多个空体积(例如,自然地发生的或人工的预先存在的气泡、气体区或气体通道)具有不仅不利于上述通道(2)且还使上述通道(1)最小化的效果,该一个或多个空体积优选地位于气体生成电极与其反电极之间的导电通路外部、基本上位于气体生成电极与其反电极之间的导电通路外部、部分地位于气体生成电极与其反电极之间的导电通路外部、位于气体生成电极与其反电极之间的导电通路外围或附近、和/或具有相对于气体生成电极与其反电极之间的导电通路的小交叉流动横截面积,并且可以在电池的气体生成电极与其反电极之间的液体电解质或胶体电解质之内、附近或邻近或者部分地在其之内、附近或邻近。在另一示例中,反电极是气体生成反电极,使得这两个电极都是气体生成电极。

[0090] 在特定示例实施例中,本发明发明人进一步发现,上述通道(1)可通过选择电池的

物理条件来进一步减小,这些物理条件在高、更高或最大电解质导电性的条件下减小、降低或最小化气体溶解和/或它们在液体电解质中的扩散。换言之:在特定示例实施例中,发明人发现,通道(1)对电池的有害效果可通过配置或选择电池的物理条件而被进一步减轻,这些物理条件在高、更高或最大能量效率的条件下减小、降低或最小化所溶解的气体对电池的操作的影响。这些物理条件包括但不限于以下各项中的一者或多者:

- [0091] a. 操作温度;
- [0092] b. 液相中电解质的类型和浓度(包括电解质的表面张力);
- [0093] c. 施加到液体电解质的压力(包括跨可使用的气体扩散电极的压力差);
- [0094] d. 可被用来分隔各电极的任何分隔件的性质;
- [0095] e. 操作模式;
- [0096] f. 液体电解质的流速;以及
- [0097] g. 液体电解质的流类型(即,层流或湍流)。

[0098] 在特定示例实施例中,发明人发现,使用诸如菲克定律、亨利定律、Raoult's定律的物理定律、Senechov方程、Stokes-Einstein(-Sutherland)方程以及类似表达式来指导以上物理条件的设置。此后,使用经验测量来进一步细化物理条件的设置可以是有用的。

[0099] 在特定示例实施例中,发明人发现,一般而言且不作限制,电池内的物理条件应当被配置成或选择成使得:

[0100] (I) 将电解质的导电性(通常但非排他地以S/cm为单位)增加或最大化到最大合理程度,

[0101] (II) 同时将气体在电解质中的溶解(通常但非排他地以mol/L为单位)降低或最小化到最大合理程度,以及

[0102] (III) 将电解质中的一种或多种经溶解气体的扩散速率(通常但非排他地以 cm^2/s 为单位)降低或最小化到最大合理程度。

[0103] 为方便起见,上述(I)被称为“传导因子”并被给予符号CF。一般而言,电池内采用的物理条件应当使得CF(通常但非排他地以S/cm为单位)被增加或最大化到最大合理程度。电解质的传导或导电性是电阻率(以 $\Omega\text{ cm}$ ——欧姆厘米为单位)的倒数。因此,传导因子或导电性被用来测量电解质的离子传导率。所使用的测量单位通常但非排他地是西门子每厘米(S/cm)。

[0104] 为方便起见,上述(II)乘以(III)的乘积被称为“气体溶解和扩散因子”并被给予符号GDDF。在特定示例实施例中,发明人发现,一般而言且不作限制,电池内采用的物理条件应当使得GDDF(通常但非排他地以 $\text{cm}^2 \cdot \text{mol}/\text{L} \cdot \text{s}$ 为单位)被降低或最小化到最大合理程度。在涉及多种气体的情况下,它们的GDDF的总和应当被最小化到最大合理程度。

[0105] GDDF的表达式从用于液相中的溶解气体的扩散的菲克定律导出,并且反映扩散的溶解气体可对本实施例的电化学电池中存在的化学过程具有的影响。GDDF越低,溶解气体可具有的影响越小。即,GDDF越低,上述通道(1)的效果越小,或者上述通道(1)对本实施例的电化学电池中的化学反应的影响越小。

[0106] 为方便起见,CF除以GDDF的比值被称为“电解质因子”并被给予符号EF。一般而言且不作限制,在特定示例实施例中,发明人发现,电池内采用的物理条件应当使得EF(通常但非排他地以 $\text{L s}/\Omega\text{ cm}^3\text{mol}$ 为单位)被增加或最大化到最大合理程度。

[0107] 表达式 $EF=CF/GDDF$ 反映了液体电解质的导电能力与液体电解质中气体溶解和扩散的程度的比值。如上所述,在特定示例实施例中,发明人发现,某些电化学电池在液体电解质的导电率被增加或最大化同时液体电解质中的气体溶解和扩散的程度被降低或最小化的情况下最高效地操作。

[0108] 一旦通过以最合适或最少损害的方式设置物理条件来实现了以上因子的组合,则电化学电池设计的特征可被更改、设定、创建或实现,以实现附加能量效率。电化学电池设计特征包括但不限于以下各项中的一者或多者:

[0109] a. 所采用的电极间距离;

[0110] b. 所采用的电流密度。

[0111] 为方便起见,电极间距离(通常但非排他地以cm为单位)被给予符号ID,而电流密度(通常但非排他地以mA/cm²为单位)被给予符号CD。

[0112] 在特定示例实施例中,发明人发现,一般而言且不作限制,电池内的设计的特征,即电极间距离(ID;通常但非排他地以cm为单位)和电流密度(CD;通常但非排他地以mA/cm²为单位)应当被设置成使得CD的平方乘以ID并除以CF的积被降低或最小化到最大合理程度。为方便起见,表达式 $((CD)^2 \times ID)/CF$ 被称为“功率密度因子”且被给予符号PF(通常但非排他地以mA²·Ω/cm²为单位)。一般而言且不作限制,电池内采用的物理条件应当使得PF被降低或最小化到最大合理程度。

[0113] 因而,功率密度因子(PF)由下式给出:

$$[0114] \quad PF = ((CD)^2 \times ID) / CF.$$

[0115] 功率密度因子(PF)与必须完成工作以在电化学电池中的电极之间推送电流的速率相关——即,气体生成电极的每单位面积所消耗的电功率。电池中增加的能量和电效率必然一定伴有工作速率的下降或最小化,该工作必须完成以在电池中的电极之间驱动电流量PF因此是电池的能效的代理,且与能效逆相关。

[0116] 在特定示例实施例中,发明人发现,量化在本发明实施例的电合成电池中生成的气体归因于液体电解质中的气体迁移而从一个电极交叉流动到另一电极的百分比也是有用的。这一交叉流动量CO作为百分比由交叉流动(CO)表达式来提供:

$$[0117] \quad CO = (n \cdot F \cdot GDDF) / (ID \cdot CD) \times 100 \text{ (以\%为单位)}$$

[0118] 其中,

[0119] n=在发生在所讨论的气体生成电极处的平衡电化学半反应中交换的电子的数目(即,平衡氧化还原半反应中的电子的数目),

[0120] F=法拉第常数=96,485库伦/mol),

[0121] GDDF=气体溶解和扩散因子,其等于:

$$[0122] \quad = (\text{溶解气体的浓度 [以mol/L为单位]}) \times (\text{溶解气体的扩散速率 [以cm}^2/\text{s为单位]})$$

[0123] (总体以cm²·mol/L·s为单位),

[0124] 这也可被表达为:mol/(1000cm s),

[0125] ID=电极间距离(以cm为单位),

[0126] CD=电流密度(以mA/cm²为单位),以及

[0127] 其中以上方程中的各单独因子具有以下单位:

[0128] (n·F·GDDF)具有单位:C·cm²/L·s,

[0129] 这也可被表达为： $C/(1000\text{cm s})$ ，

[0130] 这也可被表达为： mA/cm

[0131] (n.F.GDDF) 具有单位： mA/cm^2 ，

[0132] CD具有单位： mA/cm^2

[0133] (n.F.GDDF) / (ID.CD) x 100具有单位：%

[0134] 在特定示例实施例中，发明人发现，一般而言且不作限制，可大于使用其他办法可达到的能效的显著能效可以在电化学电池中实现，如果电池中的物理条件和电池内的电池设计的特征被如下设置的话：

[0135] 电解质因子EF (以 $\text{Ls}/\Omega\text{cm}^3\text{mol}$ 为单位) 增加或最大化到最大合理程度；

[0136] 功率密度因子PF (以 $\text{mA}^2\Omega/\text{cm}^2$ 为单位) 降低或最小化到最大合理程度；以及

[0137] 交叉流动CO (%) 降低或最小化到最大合理程度。

[0138] 将以上全部内容纳入考虑，在特定示例实施例中，发明人进一步认识到，当如上所述在物理条件和电池设计特征的仔细选择的效果与提供位于导电通路的外部或基本上外部或者被定位成只具有导电通路之间的微小或最小影响的现有气泡或气体区 (即，一个或多个空体积，自然的或人工的) 的效果相组合时，可在电化学电池中达到能效的显著改进。这些能效可大于使用其他办法 (诸如在电极之间使用固态离子交换膜) 可达到的能效。

[0139] 因而，例如，如表1中所示：归因于液体电解质中气泡的效果，其中气体以气泡的形式产生的电化学电池 (诸如常规碱性电解器) 可在操作条件下体验到电极之间最高0.6V的典型压降。

[0140] 作为对比，在电极之间利用固态Nafion 117PEM膜 (185 μm 厚；浸在水中) 并且在80 $^{\circ}\text{C}$ 处以典型的1.8A/ cm^2 电流密度操作的常规PEM电解器将体验到电极之间的小得多的0.229V欧姆降。

[0141] 然而，最好的是当前实施例的碱性电解器具有3mm电极间间隙并在80 $^{\circ}\text{C}$ 处以典型电流密度50mA/ cm^2 来操作，使用水性6M KOH作为液体电解质。此类电解器将体验到电极之间的仅0.011V欧姆降。低电压降与高或更高基本能效和电效率相一致。

[0142]

液体-气体电化学电池的类型	示例	在典型操作条件下电极之间的电压降
具有液体电解质的电池，其中气体以气泡的形式生成	常规碱性电解器	最高 0.600V
具有固态离子交换膜电解质的电池，其中气体以蒸汽的形式生成	PEM 电解器	0.229 V
具有液体电解质的电池，其中气体加入导电通路外部的现有气泡/气体区	本发明实施例的碱性电解器	0.011 V

[0143] *数据来自申请人于2016年12月14日提交的题为“Methods of improving the efficiency of gas-liquid electrochemical cells (改进气体-液体电化学电池的效率的方法)”的同时国际专利申请中的示例4,以及申请人于2016年12月14日提交的题为“High pressure electrochemical cell (高压电化学电池)”的同时国际专利申请中的示例2。

[0144] 表1比较在常规碱性电解器、PEM电解器以及本发明实施例的电解器的典型操作期间发生的欧姆电压降。

[0145] 应当注意,即使上述示例的PEM电解器要以其正常的操作电流密度的二十分之一(即,90mA/cm²,这将可能在经济上不可行)来操作,它仍然将体验到比上述碱性电解器体验到的更高的电压降。

[0146] 概括这些概念,各实施例涉及电化学电池和使用或操作方法,其中一个或多个气体生成电极以无气泡或基本上无气泡的方式操作。电化学电池在气体生成电极之间不存在隔膜。优选地,电化学电池利用特定催化剂-电解质系统。电化学电池被优化以确定用于电

化学电池的不同变量的最佳设置,包括:

[0147] (i) 电解质浓度(例如,在一个示例中,KOH浓度);

[0148] (ii) 电解质的温度;

[0149] (iii) 施加到电解质的压力;

[0150] (iv) 电极间距离(例如,阳极和阴极之间的距离);以及

[0151] (v) 电流密度。

[0152] 为了优化电化学电池,需要确定这些变量的什么设置产生电化学电池的气体生成电极的最优性能。

[0153] 这些变量之间存在据信对优化电极性能而言关键的三种主要关系;这些关系是如下所述的:电解质因子(EF)、功率密度因子(PF)以及交叉流动(CO)。在同时满足以下条件时发生最大或最优电极性能:

[0154] EF被最大化,

[0155] PF被最小化,以及

[0156] CO被最小化。

[0157] 不仅这一办法实现的能效比使用其他办法(诸如在电极之间使用固态离子交换膜)可达到的能效更显著,而且它们还可在其中在常规电池中能量损耗通常最大的情况下最多地放大;即,以更高压力和/或电流密度。

[0158] 在以上列出的五个不同变量(i)-(v)中,三个是物理反应方面——即,(i) 电解质浓度,(ii) 温度以及(iii) 压力。然而,其他两个变量实际上是工程设计量且可以从宽范围设置以满足或改进优化,即:(iv) 电极间距离,以及(v) 电流密度。

[0159] 这是重要的,因为电解质因子(EF)只由以上变量(i)-(iii)来确定,即,(i) 电解质浓度,(ii) 温度以及(iii) 压力。相反,功率密度因子(PF)和交叉流动(CO)主要由工程设计变量来确定,即(iv) 电极间距离,以及(v) 电流密度。

[0160] 事实上,功率密度因子(PF)以较小的方式受电解质因子(EF)的一个分量(即电解质传导因子(CF))的影响,而交叉流动(CO)以较小的方式受电解质因子(EF)的其他分量(即气体扩散和溶解因子(GDDF))的影响。

[0161] 因而,一般而言,在电解质因子(EF)在何处达到峰值方面,受性质和物理学定律的限制。然而,功率密度因子(PF)和交叉流动(CO)事实上可以被确定或设定以用于优化。换言之,可以找出电解质因子(EF)将在何处达到峰值,并随后使用工程设计量的可用控制或自由度来使得功率密度因子(PF)和交叉流动(CO)同时处于最小值(在CO的情形中是零),或同时尽可能接近最小值。

[0162] 在特定示例实施例中,发明人因此发现,在气体生成电极之间具有液体电解质或胶体电解质的液体-气体电化学电池中可通过以下各项实现能量节省:

[0163] (1) 在电池中的气体源之内、之处、邻近或附近自然地或人工地提供大型的预先形成或预先存在的一个或多个气泡(即,空体积、或气体区、或气体通道、或气泡区),以便:

[0164] i. 降低或最小化液体电解质中的气体溶解,以及

[0165] ii. 降低或最小化独立气泡形成;

[0166] (2) 自然地或人工地将预先形成或预先存在的一个或多个气泡或区域定位在电化学电池的导电通路的周界外部或之上,或者只占据电化学电池的导电通路内的小横截面

积,使得它的存在不显著地增加电池的电阻;

[0167] 和/或在如下情形下:

[0168] (3) 电池内的物理条件和电池设计被设置成使得:

[0169] i. 电解质因子 (EF; 例如, 以 $L \cdot s / \Omega \cdot cm^3 \cdot mol$ 为单位) 增加或最大化到最大合理程度; 以及

[0170] ii. 功率密度因子 (PF; 例如以 $mA^2 \cdot \Omega / cm^2$ 为单位) 和交叉流动 (CO; 例如以 % 为单位) 被降低或最小化到最大合理程度。

[0171] 在特定示例实施例中, 发明人进一步认识到, 不仅这一办法实现的能效比使用其他办法 (诸如在电极之间使用固态离子交换膜) 可达到的能效更显著, 而且能效还可在其中在常规电池中能量损耗通常最大的情形下最多地放大; 即, 以更高压力和/或电流密度。

[0172] 在一个示例方面, 提供了一种在气体生成电极之间具有液体电解质或胶体电解质的液体-气体电化学电池, 其中:

[0173] (I) 一个或多个空体积被定位在电解质之内、部分地在电解质之内、在电解质邻近或附近, 该一个或多个空体积位于导电通路的周界外部或之上或者只占据电化学电池的导电通路内的小横截面积; 并且其中

[0174] (II) 电池中的物理条件和电池设计被设置成使得:

[0175] i. 电解质因子 (EF; 以 $L \cdot s / \Omega \cdot cm^3 \cdot mol$ 为单位) 增加或最大化到最大合理程度; 以及

[0176] ii. 功率密度因子 (PF; 以 $mA^2 \cdot \Omega / cm^2$ 为单位) 和交叉流动 (CO; 以 % 为单位) 被降低或最小化到最大合理程度。

[0177] 优选地但非排他地, 该一个或多个空体积直接毗连、邻接气体形成的源或定位在气体形成的源内, 以促进气体迁移到该一个或多个空体积。一个或多个“空体积”可由一个或多个多孔结构来提供, 该多孔结构可以是气体可渗透材料。该一个或多个多孔结构或气体可渗透材料 (提供一个或多个空体积) 优选地是气体可渗透且液体不可渗透的, 或者基本上是液体不可渗透的。

[0178] 优选地但非排他地, 该一个或多个空体积由电解质不可渗透 (即, 液体不可渗透) 但容许或允许气体通过 (即, 气体可渗透) 的气体可渗透材料 (即, 多孔结构) 来提供。因而, 在一种优选形式中, 空体积由气体可渗透且液体不可渗透的多孔结构或材料来提供。该一个或多个空体积优选地是非导电的。

[0179] 在水性液体电解质的情形中, 该一个或多个空体积优选地但非排他地由多孔憎水结构 (诸如多孔憎水组装件、膜、或中空纤维, 或此类结构的集合) 来提供, 它在电池的操作期间保持未填充液体电解质或胶体电解质。

[0180] 空体积或一个或多个空体积可被认为是“预先存在的气泡”、“预先形成的气泡”、“气体区”、“气体通路”、“气体空穴”、“人工气泡”或“人为气泡”。优选地, 空体积或一个或多个空体积位于电池的导电通路周界外部或之上, 或只占据导电通路内的小横截面积。在另一示例中, 相对于从电极的表面延伸的垂直方向, 空体积的横截面积小于导电通路的横截面积。

[0181] 在替换优选实施例中, 空体积可由静态地或近似静态地定位在电池的导电通路外部或电池的导电通路中的小横截面积内的一个或多个自然气泡提供。例如, 一个或多个静

态或近似静态的自然气泡可被包含或机械地陷获在容纳结构内,该容纳结构位于电池的导电通路外部或电池的导电通路内的小横截面积内。在另一示例中,一个或多个自然的静态或近似静态气泡可简单地被形成或定位在电池的导电通路的外部或小横截面积内。

[0182] 在一个优选实施例中,电化学电池包含配置成接受并容纳迁移气体以由此改进电池效率的一个或多个空体积。例如,具有水性液体或胶体电解质的电池可包含与其周围的环境相隔离且不进行气体接触的薄的高度憎水膜片或中空纤维膜的各部分。薄的高度憎水膜片或中空纤维膜的此类经隔离的部分可被放置以便接受并容纳在操作期间在电池内缓慢但不合时宜地生成的气体。为了与周围环境隔离,憎水膜内的空体积也可彼此隔离,或者它们可彼此进行气体接触。

[0183] 憎水膜可被定位在电池的电通路的外部在电池的边缘处,或者它们可例如沿电通路被定位在长度方向上,以由此最小化它们用于电阻的占用空间。

[0184] 例如,空体积可容纳在过充电期间在电池(包括但不限于Ni氢化金属、铅酸、或锂离子电池)内缓慢但不合时宜地造成的气体,其中独立气泡的不受控形成具有损害电池或使其性能降级的可能。在此类应用中,空体积可实际上替换或部分地替换例程地包含以抑制气体形成的牺牲材料。空体积可在逆反、重组反应之前进一步充当保持所形成气体的“缓冲箱”,这些气体在放电期间移除。

[0185] 在另一示例中,空体积可容纳在电泳或电渗电池的操作期间形成的气体,以由此改进电池的操作。在又一些非限制性示例中,空体积可用于中止或最小化使用固态或胶体电解质的电化学电池中气泡形成的发生。

[0186] 将理解,甚至在空体积与其在液体媒介内的环境处于气体隔离的情形中,它可仍然能够接受显著量的气体。这可以发生,因为空体积将必然且竞争性地容纳迁移气体直达该空体积内的内部气体压力超过空体积的所谓的“气泡点”的点。在此阶段,一个或多个气泡将以不受控的方式形成在空体积与周围液体媒介之间的界面处。因而,空体积可在液体或胶体媒介内处于气体隔离中的事实没有阻止它接受并容纳甚至显著量的气体。术语“气泡点”在本文中用在申请人的题为“Method and Electrochemical Cell for Managing Electrochemical Reactions (用于管理电化学反应的方法和电化学电池)”的国际专利公开No. W02015013764中描述的上下文中,其通过援引纳入于此。

[0187] 在另一优选实施例中,空体积不仅仅接受并容纳迁移气体,而是改为或另外地形成将运输来自/去往电池的另一部件、或完全进入/运出电池(例如,去往保存箱)的迁移气体的气体管道。例如,空体积可用于允许在电池的电解质内形成的不想要的气体从电池逸出。

[0188] 例如,空体积可将气体从存在于电极(包括气体生成电极)之间的电解质运输到电池的另一部件,该部件位于电池的导电通路外部或基本上位于导电通路外部或电池的外部。在其他示例中,空体积可用于持续移除电极之间的液体或胶体电解质内的溶解气体,以由此改进导电性并且因此改进电池的电效率。即,空体积可被用来持续对电解质进行“除气”并将溶解气体排出到空气中,以由此改进电解质的导电性。

[0189] 在其他示例中,空体积可用于竞争性地抑制气体在电解质内的溶解,以由此最大化电解质的导电性。在附加示例中,空体积可用于将特定惰性气体带入电池中,以由此使电解质中有饱和的相对惰性气体并由此改进电池的总效率。

[0190] 在另一优选实施例中,空体积可以与电极相关联。即,空体积可以形成气体扩散电极的气体侧,其中电极的气体侧位于电极之间电池的导电通路的外部或基本上在外部,并且其中气体扩散电极的气体侧促进气体移入或移出电池。气体扩散电极可用于将在电池处生成的气体运输到电池之外;替代地,气体扩散电极可用于将气体从电池外部运入电池。此类电池的示例包括‘电合成’或‘电能’电池。

[0191] 在其中电化学电池包含至少一个气体扩散电极的实施例中,该电池优选地但非排他地具有以下优点中的一者或多者:

[0192] (1) 通过部署气体扩散电极来方便且经济地管理其中先前仅固态电极是可行且经济的各种工业电化学工艺的能力;

[0193] (2) 与先前可能的相比,在利用气体扩散电极的电化学电池中施加更高气体或液体压力的能力;

[0194] (3) 消除当前采用气体扩散电极的工业电化学电池中对复杂且昂贵的压力均衡设备的需求。曾经需要压力均衡设备来避免气体扩散电极的气体和液体侧上的显著压力差(这将导致液体电解质的泄漏)。

[0195] (4) 方便且经济地促进工业电化学电池和/或设备中的电极处(例如,在反电极处)的能量有利的气体去极化反应,其中这从能量效率的观点来看是有吸引力的但先前并不可行的;和/或

[0196] (5) 向气体扩散电极添加阻挡层或膜以使得它准许传送反应物/产物气体但排除水蒸气的可能性。

[0197] 优选地但非排他地,电池在“电解质因子”(EF;例如,以mA.mol/L.s为单位)增加或最大化到最大合理程度的条件下操作。“电解质因子”(EF;以mA.mol/L.s为单位)反映了液体电解质的导电能力与液体电解质中气体溶解和扩散的程度的比值。在涉及多种气体的情况下,“电解质因子”(EF;以mA.mol/L.s为单位)反映了液体电解质的导电能力与所有气体在液体电解质中的气体溶解和扩散的程度的总和的比值。

[0198] 相应地,并且优选地但非排他地,上述物理条件被设置成使得增加或最大化电池中的电极之间的液体或胶体电解质的导电性。此外,优选地但非排他地,上述物理条件被设置成降低或最小化气体在电池之间的液体或胶体电解质中的溶解,以由此增加或最大化电解质的导电性。在替换方案中,上述物理条件优选地但非排他地被设置成降低或最小化溶解在电极之间的液体或胶体电解质中的气体的扩散速率。在第三替换方案中,上述物理条件优选地但非排他地被设置成降低或最小化气体在电解质中的溶解、或气体在电解质中的扩散速率、或其合适组合,以增加或最大化电池在操作中的效率和/或从能效或电效率的观点来看。

[0199] 因而,在不同示例中,自然发生或人工的一个或多个空体积(例如,预先存在的气泡、气体区或气体通路)可被定位在:

[0200] (i) 电极之间的导电通路的外部,

[0201] (ii) 基本上在电极之间的导电通路的外部,

[0202] (iii) 部分地在电极之间的导电通路的外部,

[0203] (iv) 在电极之间的导电通路的周界或邻近,

[0204] (v) 在电极之间并且在导电通路内,但具有相对于电极之间的导电通路的小横截

面积,

[0205] (vi) 在电极之间并且与导电通路平行,以具有相对于电极之间的导电通路的小横截面积,

[0206] (vii) 在电极之间并且与电极之一或两者垂直,以具有相对于电极之间的导电通路的小横截面积,和/或

[0207] (viii) 在电池的液体电解质或胶体电解质之内、部分地在其之内、与其相邻或邻接。

[0208] 优选地但非排他地,电池可以在其中交叉流动(CO;例如以%为单位)被降低或最小化到最大合理程度的条件下操作。交叉流动(CO;以%为单位)是归因于液体电解质中的气体迁移而从一个电极跨越到另一电极的气体的百分比。

[0209] 在各示例实施例中,交叉流动(CO)优选地小于或等于40%。在各示例实施例中,交叉流动(CO)小于或等于30%,小于或等于20%,小于或等于15%,小于或等于12%,小于或等于10%,小于或等于8%,小于或等于5%,小于或等于4%,小于或等于3%,小于或等于2%,小于或等于1%,或者小于或等于0.5%。在每一情形中,交叉流动(CO)大于或等于0%。在另一示例中,交叉流动(CO)等于或约等于0%。

[0210] 高压操作

[0211] 在各示例实施例中,用于促进电化学电池在高压下的工作的方法在申请人于2016年12月14日同时提交的国际专利申请“High pressure electrochemical cell(高压电化学电池)”中描述,其通过援引纳入于此。

[0212] 在特定示例实施例中,发明人发现,电化学电池的工作在本文描述的条件可允许能够以比在许多常规系统中可行的压力更高的压力来工作的电池。另外,较高压力伴有较大能效和/或较高电流密度。即,在特定示例实施例中,发明人发现,操作本文描述的示例电化学电池的模式相对于相当的常规电池的的优点被意料之外地放大,以致于允许在迄今不可用或不可行的压力条件下在经济上可行的操作。

[0213] 示例实施例的电化学电池中所施加压力的增加不应使在阳极和/或阴极处收集的一种或多种气体的纯度降级,至少没有降级到接近在常规电池中观察到的程度。此外,当以所描述的方式工作时,此类电池基本上比相当的常规电池更具电效率和能效。在高压下所施加的电流密度的增加也可具有渐进地改进而非降级气体纯度(如在常规电池的情形中)的效果。这可伴有高能效和/或高电流密度。这一实现具有重要的现实效用,因为它可产生在迄今不可用或不可行的压力和/或电流密度条件下操作的新的工业电合成和电能工艺。

[0214] 应当注意,除非另外指明,本文中使用的“压力”(包括对“高压”的引用)指的是“气体压力”(例如,气体产物压力),它必然类似于或接近但稍低于“电解质压力”(例如,液体电解质压力)。“电解质压力”不应超过“气体压力”加“膜的湿润压力”(否则膜将泄漏/水淹)。一般而言,作为示例,“气体压力”通常被设置成比“电解质压力”低约0.5巴到1.5巴。

[0215] 在各示例实施例中,高压(即,压力)优选地大于或等于10巴。在替换示例实施例中,高压优选地大于或等于20巴,大于或等于30巴,大于或等于40巴,大于或等于50巴,大于或等于60巴,大于或等于70巴,大于或等于80巴,大于或等于90巴,大于或等于100巴,大于或等于200巴,大于或等于300巴,大于或等于400巴,或者大于或等于500巴。

[0216] 例如,发明人显著地发现,在高压力条件下碱性电解器中的穿过分隔件的气体交叉流动(i)的问题和跨分隔件的气体压力均衡(ii)的问题(如在W02013/066331中以及在A.Godula-Jopek(Wiley-VCH,2015)的书籍“Hydrogen Production by Electrolysis(通过电解的氢气生成)”第160-161页上描述的)可通过在阳极和阴极处使用适当的气体扩散电极并随后完全移除分隔件而被消除或极大地缩减。

[0217] 假定气体扩散电极具有合适高的湿润压力,且各电极的液体大于气体侧的压力差从不允许超过该湿润压力,则找出在其下气体交叉流动最小并且当然远小于常规电化学电池的物理条件是可能的。结果,以高压力来生成高纯度气体变成可能。

[0218] 移除隔膜、分隔件或离子交换膜还避免如在例如在W02013/066331中且在A.Godula-Jopek(Wiley-VCH,2015)的书籍“Hydrogen Production by Electrolysis(通过电解的氢气生成)”第160-161页上描述的Avalence LLC开发的电解器中观察到的均衡阴极液室与阳极液室的压力所涉及的困难。在移除分隔件时,阴极液室和阳极液室变成一个室,使得压力差随后可存在于阴极和阳极之间,至少来自施加到电解质的压力。与避免气泡形成相呼应,移除分隔件进一步消除了如在例如在W02013/066331中且在A.Godula-Jopek(Wiley-VCH,2015)的书籍“Hydrogen Production by Electrolysis(通过电解的氢气生成)”第160-161页上描述的Avalence LLC开发的上述电解器中观察到的、源自占据分隔件的气孔的气体气泡的交叉流动。

[0219] 液体电解质中没有或基本上没有气泡进一步意味着增加电流密度不会造成源自“气泡过电势”、“气泡帘”和“空隙度”效应的电阻增加和能效减少。出于这一原因,还降低了对快速抽取电池周围的电解质的需求。相反,较高电流密度(在高压力下)具有有益效果,这涉及迁移和减少归因于电极之间的液体电解质中的溶解气体的迁移而发生的气体交叉流动的相对量。此类迁移的速率可以远小于气泡迁移通过分隔件的速率。这也由所采用的物理条件来固定,包括温度、液体电解质中的盐的浓度、电极的分开程度、施加到液体电解质的压力,等等。因为其速率是固定的,所以通过增加电流密度(在高压力条件下)来增加总体气体生成速率用于降低此类气体交叉流动对气体生成的总体速率的相对贡献。在这样做时,随着总体电流密度增加,由这一类型的气体交叉流动所造成的产物气体中的杂质变得较少,包括趋于零地少。即,在高压力下电流密度的增加使得所生成的气体的纯度增加,并且这以高总体电效率来发生。

[0220] 这些属性与美国能源部的2015Annual Merit Review Proceedings(Hydrogen Production and Delivery)中的项目PD117的演示中的陈述(大意是当前“不可能在高压力下具有高效率”)完全相反。此外,这些非预期属性克服了高压力碱性电解器中的基础障碍,如在W02013/066331中以及在A.Godula-Jopek(Wiley-VCH,2015)的书籍“Hydrogen Production by Electrolysis(通过电解的氢气生成)”第160-161页上描述的、Avalence LLC开发的电解器中解说的,其操作在能被高效地施加的电流密度(在高压力下)和以下事实两方面受到限制:增加压力导致增加不纯气体(由此,最终限制最大所施加压力)。

[0221] 作为这些属性的结果,本文描述以及在申请人在2016年12月14日同时提交的题为“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density(能够以高电流密度来工作的电化学电池及其组件)”和“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high

voltage (能够在高电压下操作的电化学电池及其组件)”的国际专利申请(其通过应用纳入于此)中描述的示例电化学电池能够意料之外地用来生成高纯度的高压力气体,可任选地以高电流密度以及可任选地使用高电效率和能效而无需气体压缩机。类似原理适用于逆向情形,即上述类型的燃料电池,它可利用高纯度的高压力气体以高电流密度来达到高电效率和能效。

[0222] 相应地,在一个方面,各实施例提供了以高压力从液体电解质中生成一种或多种高纯度气体而无需气体压缩机的电化学电池。优选地,电池以高电效率和高能效来工作。

[0223] 优选地,在气体生成电极处,气体的气泡没有形成或产生,或者基本上没有形成或产生。还优选地,气体生成电极和反电极之间(即,阳极和阴极之间)没有放置隔膜、分隔件或离子交换膜。在另一示例中,该方法包括选择各电极之间的电极间距离(ID)和/或选择电流密度(CD),以使得电化学电池的交叉流动(CO)小于或等于40%。可任选地,交叉流动(CO)等于或约等于0%。在一个示例中,一个或多个空体积被定位在气体生成电极之处或附近。一种示例方法包括以大于或等于50mA/cm²的电流密度且以大于或等于10巴的压力来操作电化学电池。

[0224] 在各示例实施例中,气体的高纯度优选地大于或等于90%。在替换示例实施例中,气体的高纯度优选地大于或等于95%、大于或等于97%、大于或等于99%、大于或等于99.5%、大于或等于99.9%、大于或等于99.99%、大于或等于99.999%、大于或等于99.9999%、或者大于或等于99.99999%。在另一示例中,所生成的气体具有等于或约等于100%的纯度。

[0225] 在各示例实施例中,高压力优选地大于或等于10巴。在替换示例实施例中,高压力优选地大于或等于20巴,大于或等于30巴,大于或等于40巴,大于或等于50巴,大于或等于60巴,大于或等于70巴,大于或等于80巴,大于或等于90巴,大于或等于100巴,大于或等于200巴,大于或等于300巴,大于或等于400巴,或者大于或等于500巴。

[0226] 在另一方面,电化学电池以高压力从液体电解质以高电流密度生成高纯度气体并且无需气体压缩机。

[0227] 在另一示例中,电化学电池以高压力从液体电解质生成高纯度气体而无需气体压缩机,其中电化学电池将气体扩散阳极和气体扩散阴极中的至少一者或两者相组合,它们两者都具有相对高的湿润压力。

[0228] 在各示例实施例中,高湿润压力优选地大于或等于0.2巴。在替换示例实施例中,高湿润压力优选地大于或等于0.4巴,大于或等于0.6巴,大于或等于0.8巴,大于或等于1巴,大于或等于1.5巴,大于或等于2巴,大于或等于2.5巴,大于或等于3巴,大于或等于4巴,或者大于或等于5巴。

[0229] 在示例实施例中,对抽取电池周围的电解质的仅减轻或较小需求是必要的,电解质替换速率优选地是小于每1小时电池体积中电解质的1次替换。在替换示例实施例中,电解质替换速率优选地是小于每45分钟电池体积中电解质的1次替换、小于每30分钟电池体积中电解质的1次替换、小于每15分钟电池体积中电解质的1次替换、小于每10分钟电池体积中电解质的1次替换、小于每5分钟电池体积中电解质的1次替换、小于每1分钟电池体积中电解质的1次替换、小于每30分钟电池体积中电解质的1次替换、小于每30秒电池体积中电解质的1次替换、小于每5秒电池体积中电解质的1次替换、或者小于每1秒钟电池体积中

电解质的1次替换。

[0230] 在又一示例方面,提供了使用在工作中无气泡或基本上无气泡的气体扩散电极的电合成或电化学电池,诸如电化学电池或燃料电池,其中电池是以高压力和/或高电流密度来工作的。类似原理适用于逆向情形,即:上述类型的电池可以利用(使用或不使用压缩机来获得的)高压力的纯度气体、可任选地以高电流密度来从而可任选地达到高电效率和高能效。

[0231] 这些示例提供了:

[0232] (1) 电化学电池,该电池的阳极和阴极之间不包含离子可渗透膜,并且在高压下从液体或胶体电解质生成高纯度气体或一种或多种纯气体,而无需气体压缩机。

[0233] (2) 电化学电池,该电池的阳极和阴极之间不包含离子可渗透膜,并且以无气泡的方式或基本上无气泡的方式在高压下从液体或胶体电解质生成高纯度气体或一种或多种纯气体,而无需气体压缩机。

[0234] (3) 电化学电池,该电池的阳极和阴极之间不包含离子可渗透膜,并且以无气泡的方式或基本上无气泡的方式在高压下从液体或胶体电解质生成高纯度气体或一种或多种纯气体,而无需气体压缩机,其中该电池如下工作:

[0235] i. 具有高电流密度和/或高能效;和/或

[0236] ii. 其中电流密度的增加造成所生成的气体的纯度增加。

[0237] 涉及突发且大的间歇和/或波动电流的操作

[0238] 在各示例实施例中,用于促进电化学电池在间歇和/或波动电流源下的工作的方法在申请人于2016年12月14日同时提交的国际专利申请“Electrochemical cell that operates efficiently with fluctuating currents (波动电流下高效工作的电化学电池)”中描述,其通过援引纳入于此。

[0239] 许多已知气体生成液体填充电化学电池(像常规碱性电解器)不能处置突发且大的电流增加(如可能在它们直接连接到高间歇电流源时发生),诸如可再生能源(像风力发电机、太阳能面板或海浪/潮汐发电机)可提供的。在电流非常快速地上升的情形中,在此类电池中可非常快速地产生大量气体,从而造成潜在的压力爆发危险以及还潜在地将液体电解质压迫出电池之外,从而在机械上或电化学上或在这两者上损坏电池。

[0240] 在使用多孔电极的情况下,避免气孔中突然的大规模气体放出也可以是必要的,因为以此方式形成气泡可在机械上损坏催化剂,从而造成催化剂颗粒的破碎或腐蚀。存在着电池可受突发电流浪涌损害的各种其他方式。

[0241] 各种专利教导了在液体填充电池的电流过强地浪涌时立即或渐进地将其从电源切断的方法和规程。例如,US20140120388教导了一种在再充电期间用于电池的切断开关,其中该切断开关的激活被链接到可以产生的任何气体的压力。US20120181992教导了一种链接到连接至间歇能量源的电池电压的切断开关。US20110156633教导了一种调制传入的间歇式电流的电压以避免损坏的太阳能系统。常规碱性电解器通常必须以约 $300\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度操作,其中电流或电流密度的浪涌被限于不超过该值的约20-30%。

[0242] 作为对比,在特定示例中,发明人发现,本文描述的示例电化学电池(最经济地以低电流密度来操作)意料之外地能够在电流的显著大且突发的浪涌或变化的条件下操作,而没有或只有很少注意得到的后续性能降级。

[0243] 各实验表明,本文描述的示例电化学电池可以在意料之外的条件或范围下操作以例行地处置例如在几毫秒内递送的超过它们的正常工作电流至少25倍的电流浪涌。此外,测试已经揭示出,电化学电池可以几秒的时间间隔重复地处置此类规模的浪涌,在超过六个月的时间段期间持续地应用且没有中断,而没有注意得到的电化学性能的降级。据发明人所知,没有其他电池类型且尤其是没有其他含液体的电池具备这一性能能力。

[0244] 这一真实的显著的能力的起因看起来在于,与液体新形成或溶解的气体形成新气泡相比,它在能量上更有利于该气体加入大的预先存在的气泡。此外,液体电解质内溶解气体的浓度也被最小化并在预先形成的气泡周围保持低于过饱和水平,因为气泡提供了过量气体分子可快速且容易地逸出液相的附加界面。因而,实际上,液体电解质在现有气泡附近变得过饱和是不可能的,因为气泡界面提供了现成且有利的路线以供过量气体从液相逸出。

[0245] 相应地,如果“人工气泡”(诸如气体扩散电极的气体侧或气体区)存在于含液体电池中的气体的形成点附近,则强有利于新形成的气体加入该“人工气泡”,而非形成新气泡或以过饱和方式溶解在液体中。此外,如果“人工气泡”具有很大体积和大气体-液体界面,则它可接纳并吸收可在液相中极其突然地形成的甚至非常大量的气体。换言之,“人工气泡”(由气体扩散电极的气体侧来表示)可充当快速地吸收并移除在液相内非常快速地形成的甚大量气体的缓冲区。以此方式,突然的大规模气泡形成可造成的损坏可以被整体消除,或至少被很大程度地减轻。

[0246] 此外,因为“人工气泡”(由气体扩散电极的气体侧来表示)位于穿过液体电解质的导电通路的外部,所以大量气体的突然形成不必以任何显著的方式影响液体电解质的电阻。即,不仅突然气泡形成的潜在损坏效果被减轻,而且电池的电阻并且因此电效率和能效也可不受实质影响、换言之,在电流的突然且大规模浪涌期间,电池保持能够以相对于常规电池的经放大能效来操作。

[0247] 这些实现提供了:

[0248] (1) 含液体或胶体的电化学电池,它能够接纳或接收所施加电流的大且突发的增加和/或波动,而没有体验到显著损坏,该电池包括:

[0249] i. 一个或多个空体积,该一个或多个空体积被置于或定位在穿过液体或胶体电解质的导电通路外部、或基本上在其外部、或部分地在其外部、或在其周界上、或在其之内但只提供其小横截面积;以及

[0250] ii. 集电器和/或电极;

[0251] 其中

[0252] iii. 该一个或多个空体积能够接纳在所施加或供应的电流中的大且突发的增加和/或波动期间生成的气体;以及

[0253] iv. 电池中的集电器和/或电极能够接纳或接收所施加或供应的电流中的大且突发的增加和/或波动。

[0254] (2) 一种用于制造含液体或胶体的电池的方法,该电池能够接纳或接收所施加或供应的电流的大且突发的增加和/或波动,而没有体验到显著损坏,该方法涉及:

[0255] i. 将一个或多个空体积置于或定位在液体或胶体电解质之内、邻近或附近,但在穿过液体或胶体电解质的导电通路外部、或基本上在其外部、或部分地在其外部、或在其周

界上、或在其之内但只提供其小横截面积；以及

[0256] ii. 将集电器和/或电极定位在电池内；

[0257] 其中

[0258] iii. 该一个或多个空体积能够接纳在此类浪涌期间生成的气体；以及

[0259] iv. 电池中的集电器和/或电极能够接纳此类浪涌中涉及的电流。

[0260] 在一示例实施例中，如本文先前讨论的，该一个或多个空体积不仅仅接受并容纳迁移气体，而是改为或另外地形成将运输来自/去往电池的另一部件、或完全进入/外出电池（例如，去往保存箱）的迁移气体的气体管道。例如，空体积可用于允许在电池的电解质内形成的不想要的气体从电池逸出。

[0261] 例如，该一个或多个空体积可用于允许在电化学电池的电解质内快速形成的气体从电池逸出到外部保存箱或排出到大气中。在各示例实施例中，该一个或多个空体积可以将快速且突然形成的气体从存在于电极之间的电解质运输到电池的位于电池的导电通路外部或基本上在其外部的另一部分、或运输到电池外部。

[0262] 在此类实施例中，优选地但非排他地，总的空体积（包括管道和保存箱）或外部大气相对于电流的快速且突发的浪涌可造成的气体体积而言更大或非常大。即，优选地但非排他地，总的空体积诸如用于提供容易地吸收可在电化学电池内快速且突然地形成的大量的一种或多种气体的能力。

[0263] 在另一方面，提供了能够直接利用间歇、波动或可再生能源（诸如太阳能供能或风力供能或海浪/潮汐供能的可再生能源）的气体-液体电化学电池，而没有电流的注意得到的调制或调理（它可以是直流（例如来自太阳能面板）或交流（例如，来自风轮机））。例如，代替将太阳能发电机或风力发电机或海浪/潮汐发电机的电流输出转换成近乎均匀强度的交流电，此类发电机所产生的间歇电流的原始输出可由本文描述的示例电化学电池直接利用。这消除了数种能量损失，从而允许对可再生能源的更高效使用，诸如太阳能发电机、风力发电机和海浪/潮汐发电机。

[0264] 高电效率和/或能效操作

[0265] 本发明标识了用于在促进电化学反应时以高电效率和高能效来操作例如本文中描述的以及在申请人于2016年12月14日提交的题为“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density（能够以高电流密度来操作的电化学电池及其组件）”和“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage（能够以高电压来工作的电化学电池及其组件）”的同时国际专利申请（其通过援引纳入于此）中描述的电化学电池的新方法和/或系统。在此类应用中，该电化学电池可用于最小化或至少注意得到地降低促成液体-气体反应的电化学电池中涉及的固有能量低效性。例如，在这些情形中，气泡可具有的耗能影响可被显著地减轻。

[0266] 在特定实施例中，发明人进一步认识到，对于此类电化学反应，可以开发能够在所谓的“热中性电压”（这表示电池能操作的最大可能能效）下方、之处、左右或附近来可持续地催化反应的催化剂。为了正确地实现可能能效，有必要采用本发明实施例的电池，其提供本来已经存在的固有低效性的最小化或至少注意得到的降低。优选地，电化学反应是吸热电化学反应。

[0267] 本文描述的在环境(例如,房间)温度之处或附近操作示例电化学电池的新方法依据以下事实:电池能以低电流密度在经济上可行地操作。它们还可被用来促进在性质上吸热的反应;即,吸收热量的反应。这是重要的,因为对于该类型的反应,可存在在低于“热中性”电压的电池电压(在环境(例如,房间)温度之处或附近)处催化该反应的许多可用催化剂,但它们只可在低电流密度下这样做。

[0268] 因而,发明人理解,在电池(以低电流密度可行地操作)内在环境温度之处或附近(其中它们只产生低电流密度)在低于热中性电压、位于热中性电压之处、左右或附近的工作电压下操作合适的催化剂提供了对能量高效的液体-气体电化学电池的开发而言有用的办法。

[0269] 发明人进一步认识到,在固定电流密度下,此类电池的工作电压可随温度增加而下降。即,对于合适的催化剂,通过增加电池的温度,可达到热中性电压之处、左右或附近的较高电流密度。假定电池能够经受较高温度而没有受损或损坏,则在较高温度下以较高电流密度在热中性电压之处、左右或附近操作电池是可能的。

[0270] 因而,发明人理解,在能够经受较高温度而没有受损或损坏的电池内在较高温度下在低于热中性电压、位于热中性电压之处、左右或附近的工作电压下操作合适的催化剂提供了对能量高效的液体-气体电化学电池的开发而言有用的办法。

[0271] 另外,发明人理解,对此类电池中的热管理的另一有用办法(称为“热自调节”)涉及允许电池的工作温度根据热参数而变化且不是固定的。即,热管理的有用办法涉及允许电池在“热自调节”的过程中找出其自己的最优工作温度。可任选地,这可以通过电池以热隔离卷绕来完成。这一办法涉及按需施加特定电流密度(在存在合适催化剂的情况下)。如果在电池的温度处,所施加的电流密度造成电池中比热中性电压更高的电压,则电池将渐进地加热自身。随着电池加热自身,电池电压通常将降低。在所施加的固定电流密度下,电池将持续加热自身,直至电池电压降至热中性电压之处、左右或附近的时刻(取决于热隔离的质量)。此时,电池的温度将稳定并停止增加。在整个过程期间,电池将以接近热隔离将允许的能效的100%来工作。如果所施加的电流密度造成电池电压降至低于热中性电压,则将发生以上情形的反转。

[0272] 参考图3,解说了一种用于管理包括电极以及电极之间的电解质的电化学电池的方法300。方法300包括在步骤310创建电化学电池的位于电化学反应的热中性电压之处、之下或左右的工作电压。工作电压可被间接地施加,例如通过施加在工作温度下创建工作电压的特定电流密度。在步骤320,以工作电压和工作温度来操作电化学电池,以在步骤330产生电化学反应。电化学反应优选地是吸热电化学反应,或者以其他方式是弱吸热电化学反应。催化剂被施加到电极中的至少一者以在工作电压下促进电化学反应。

[0273] 因而,提供了一种用于管理包括电极以及电极之间的电解质的电化学电池的方法。该方法包括创建、设置、选择或施加电化学电池的低于热中性电压或在热中性电压左右的工作电压。可针对电化学电池的工作温度来创建、设置、选择或施加电化学电池的工作电压。催化剂优选地施加到电极中的至少一者且优选地施加到两者以在工作电压和工作温度下促进电化学反应。在一示例中,工作电压可间接地创建或间接地施加,例如通过施加创建或因此导致或施加电化学电池的工作电压的特定电流密度,这可依赖于工作温度。

[0274] 在特定示例实施例中,发明人认识到,本文描述的示例电化学电池可以按经济上

可行的方式在热中性电势之处、之下或附近操作,例如以避免对大量的且耗能的电冷却系统的需求。这一实现具有对此类电池的热管理和能效的重要且深远的暗示。在足够高的温度下使用足够强大的催化剂,本文描述的以及在申请人于2016年12月14日提交的题为“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density (能够以高电流密度工作的电化学电池及其组件)”和“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage (能够在高电压下工作的电化学电池及其组件)”的同时国际专利申请中描述的类型示例电化学电池可以按经济上可行的方式在热中性电势之处、低于热中性电势或在热中性电势附近工作。

[0275] 在特定示例实施例中,发明人生成了合适的示例催化剂,其促进电催化水电解。催化剂被施加到电极中的至少一者或两者,以促进在电化学电池的工作电压下的优选地吸热电化学反应。在优选但非限制性示例中,催化剂包含以下催化材料中的一者或多者:(i) 贵金属(独立的或被支撑的),包括但不限于铂黑、以碳材料为支撑的Pt(例如,碳黑上的Pt)、碳材料上的Pt/Pd(例如,碳黑上的Pt/Pd)、 IrO_2 、以及 RuO_2 ;(ii) 镍,包括但不限于:(a) 纳米颗粒镍,(b) 海绵镍(例如,雷尼镍)以及(c) 镍泡沫;(iii) 镍合金,包括但不限于NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo;(iv) 镍氧化物、氢氧化物、羟化物及其组合,而非限制;(v) 尖晶石,包括但不限于 NiCo_2O_4 、 Co_3O_4 以及 LiCo_2O_4 ;(vi) 钙钛矿,包括但不限于 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 以及 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$;(vii) 铁以及铁化合物,包括但不限于纳米颗粒铁粉等;(viii) 钼化合物,包括但不限于 MoS_2 ;(ix) 钴以及钴化合物,包括但不限于纳米颗粒钴粉等;以及(x) 锰以及锰化合物,包括但不限于纳米颗粒锰粉等。

[0276] 在另一示例中,催化剂包括以上催化材料中的一者或多者与PTFE混合(例如,来自Sigma-Aldrich的5%乙醇悬浊液)。浆料以层或涂层被优选地但非排他地涂敷(例如,刀涂)到电极和导体上。在一特定示例中,在干燥之后,催化剂包含约40%重量的PTFE、约60%重量的催化材料。

[0277] 催化剂中的组分材料的以上百分比可以变化并且催化剂可保持起作用。例如,在干燥时,催化剂的合适范围是:

[0278] 约30%到约70%重量的PTFE,以及

[0279] 约30%到约70%重量的催化材料。

[0280] 在另一示例中,在干燥时,催化剂的合适范围是:

[0281] 约5%到约95%重量的PTFE,

[0282] 约5%到约95%重量的催化材料。

[0283] 在另一示例中,催化剂包括以上催化材料中的一者或多者混有合适的碳黑(例如,Akzo-Nobel提供的)。这些组分随后被进一步与PTFE混合(例如,来自Sigma-Aldrich的按5%分散在乙醇中),从而创建浆料。浆料以层或涂层被优选地但非排他地涂敷(例如,刀涂)到电极和导体上。在一特定示例中,在干燥之后,催化剂包含约50%重量的PTFE、约37.5%重量的未涂敷碳黑、以及约12.5%重量的催化材料。

[0284] 催化剂中的组分材料的以上百分比可以变化并且催化剂可保持起作用。例如,在干燥时,催化剂的合适范围是:

[0285] 约30%到约70%重量的PTFE,

[0286] 约18%到约58%重量的未涂敷碳黑,以及

[0287] 约3%到约23%重量的催化材料。

[0288] 在另一示例中,在干燥时,催化剂的合适范围是:

[0289] 约5%到约90%重量的PTFE,

[0290] 约5%到约90%重量的未涂敷碳黑,以及

[0291] 约5%到约90%重量的催化材料。

[0292] 在另一示例中,电极之间没有放置离子交换膜。在又一示例中,电极之间没有放置隔膜。在又一示例中,电解质是液体电解质或胶体电解质。在又一示例中,所产生的气体或至少一种气体的气泡没有或基本上没有在电极中的任一者处产生或形成。

[0293] 热中性电压被定义为其中催化剂和相关联的导体所生成的热等于反应所消耗的热的电池电压。催化剂可被施加到电极中的至少一者以在工作电压下促进吸热电化学反应。如果在热中性电压下执行吸热电化学反应,则反应物转换成产物的能效和电效率根据定义是100%,因为在一段时间期间输入到电池的所有能量必需被转换成该反应的产物内的能量。即,输入到电池的总电能和热能与该反应的产物中存在的总能量相匹配,而没有过量输入能量辐射到周围环境。然而,如果反应以高于热中性电压来执行,则生成过量能量(通常是热的形式)。如果反应以低于热中性电压来执行,则需要增加能量(通常是热)以避免该系统的自冷却。

[0294] 只可在经济上在热中性电压之上工作的常规电池在操作期间将必然出现必须通过合适的冷却系统移除的过量热。冷却系统(诸如冷却器)通常是昂贵且低能效的。因而,不仅此类常规电池在造成并浪费过量热的工作电压下工作,还必须花费进一步能量来移除该过量热。所得的倍增效果通常具有在例行工作期间极大地削弱电池的总体能效的效果。例如,在例行工作期间生成0.5-10kg/天的氢气的小型水电解器通常每生成1千克氢气消耗75-90kWh。然而,一千克氢气事实上只需要39kWh能量来制造。该差很大程度上归因于所生成的废热和需要移除该废热的低能效冷却器。

[0295] 作为对比,在热中性电势之处、低于热中性电势、在热中性电势左右或附近工作的电化学电池没有造成需要被移除的显著过量热。如果电化学电池可以在热中性电势之处、左右或附近工作,则可生成很小的过量热,这易于消散到周围环境中而无需正式或专用冷却系统。另选地,过量热可被用来维持高于环境温度的特定工作温度。如果电化学电池可以在热中性电势之处工作,则根本没有与周围环境交换的热。如果热化学电池能低于热中性电势来工作,则必须向电池/系统施加热以维持该电池/系统温度并阻止其冷却。

[0296] 然而,在此类意料之外的工作模式中,发明人认识到,此类所需的热可相对容易、高效且快速地使用电能来产生;例如通过电阻加热。此外,仅施加所需的热以维持电池工作温度变得是可能的,从而确保电池不浪费能量并以尽可能接近100%的效率来工作。

[0297] 通过这些手段,电化学电池中的电化学反应的热管理可变得比当前可能的简单和高效得多。事实上,电化学电池中的普遍和通常有问题的加热现象在以经济上可行的方式以低于热中性电势来工作的电池中可被转成优点。即,它可被用来确保电池以最大的可能效率来工作。此类选项对于必须以高电流密度来工作以便在经济上可行和/或在高工作温度下可能被不可逆地受损或损坏的常规电池而言是不可用的。

[0298] 例如,水电解是吸热过程。在形成1kg氢气理论上所需的39kWh中,33kWh必须以电能的形式来提供且6kWh必须以热能的形式来提供。

[0299] 然而,已知催化剂在典型的环境温度下在热中性电势之处或低于热中性电势只产生相对低的电流密度。相应地,常规水电解器(它只可以按经济上可行的方式以高电流密度来工作)不能以任何种类的效用来利用这一效果。它们必须在远高于热中性电压的工作电压下工作,从而使得形成过量热,这随后必须以进一步的能量惩罚来移除。

[0300] 甚至在电池以稍高于热中性电压来工作的情形中,该电池可能足够接近热中性电压,使得所生成的过量热连同另外施加的电热被用于将电池加热到更优工作温度并将它维持在该温度,而无需正式或专用冷却系统。

[0301] 因而,发明人认识到,如果此类电化学电池被设计成使得由其电组件产生的电阻加热最小,或者更优选地,可控制地低,则使用此类电阻加热来仅施加所需量的热以将电化学电池维持在其工作温度下变得可能。以此方式,对主动冷却的需求可被消除,或者至少显著地减轻。这是重要的,因为电阻加热的成本通常比主动冷却的成本便宜数个量级。即,不仅在此类电化学电池中可能达到更高的总体能效,还可伴有更低经济成本,这在工业应用中总是重要的。

[0302] 概括而言,发明人发现,以上元素的组合使得可能确保用于吸热反应的电化学气体-液体电池浪费最小能量且尽可能合理地接近100%效率来操作,或与迄今证明可行的相比至少更接近100%效率。通过这些手段,电化学电池中的吸热电化学反应的热管理可变得比当前可能的更简单和更高效。实际上,本公开实施例提供了如下手段:电化学电池中常见的电引发的加热现象从难处理的讨厌的问题转变成能量节省和成本节省的手段。即,电引发的加热可被用来确保电化学电池以最大的合理能效来工作。

[0303] 这些教导对于电化学液体-气体电池的热管理、能效以及货币成本具有潜在地重要且深远的暗示。这些选项迄今在只在高电流密度下可行地操作的常规电池中尚不可用。具体而言,新办法教导了过量热是需要被引领并保存而非浪费的有价值资源。

[0304] 本公开实施例的优点在水电解(其是吸热过程)的情形中尤其明显。在形成1kg氢气理论上所需的39kWh中,33kWh必须以电能的形式来提供且6kWh必须以热能的形式来提供。然而,发明人生成了成本高效的水电解催化剂,其在仅1.25V约80°C下在数小时内促进了持续的电化学反应以及更多测试。在这一工作电压处,催化剂只生成相对低的电流密度10mA/cm²。在热中性电压处(80°C下是1.47V),这一催化剂系统生成约48mA/cm²的电流密度。常规水电解器(其可只以高电流密度可行地操作)不能在具有任何效用的情况下利用由这一催化剂创建的效果。它们必须在远高于80°C下的热中性电压的工作电压下工作,从而使得形成过量热,这随后必须另外以进一步的能量惩罚来移除。作为对比,本公开电化学电池减少固有低效并以低电流密度可行地操作且可在80°C下采用所生成的催化剂。在被进一步适配以使得电路系统生成可控地低的电阻加热时,电化学电池可另外以避免对耗能的电冷却系统的需求的方式来操作。甚至在此类电池以稍高于热中性电压来操作的情形中,它可充分地接近热中性电压,所生成的过量热连同附加地施加的电热用于加热电化学电池并将电化学电池维持在其工作温度,而无需主动冷却系统。例如,本公开电化学电池可被制造以经受更高温(例如,150°C),以由此允许以高得多的电流密度在热中性电压之处、左右或附近来操作。就发明人所知,没有现有或先前公开的商用水电解器避免了对主动冷却系统的需求而仅依赖于电加热来维持其工作温度。

[0305] 相应地,在一个方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方

法或系统,该方法或系统涉及:

[0306] i. 将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0307] ii. 通过以下操作将电池维持在合适的工作电压之处、左右或附近:

[0308] iii. 施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0309] 电化学电池可被用作水电解器,且吸热电化学反应是水电解。优选地但非排他地,该电池利用给予它如下能力的设计和材料:最小化或至少减少所存在的固有低效,以及以由催化剂在吸热电化学反应的热中性电压之处、左右或附近生成的电流密度可行地操作。优选地但非排他地,该电池利用能够以至少低电流密度以及在吸热电化学反应的热中性电压之下、之处、左右或附近促进该吸热电化学反应的一个或多个催化剂。

[0310] 在一个示例中,存在一种用于管理电化学电池的方法,该方法包括以低于吸热电化学反应的热中性电压或在热中性电压左右的工作电压来操作电化学电池。在另一示例中,提供了一种包括电极、电极之间的电解质以及催化剂的电化学电池,催化剂被施加到电极中的至少一者以在电化学电池的工作电压处促进吸热电化学反应。

[0311] 优选地,一种用于管理包括电极以及所述电极之间的电解质的电化学电池的方法,包括以吸热电化学反应的热中性电压之下或左右的工作电压来操作电化学电池。从该吸热电化学反应产生至少一种气体。同样,催化剂被施加到电极中的至少一者以在工作电压下促进吸热电化学反应。优选地,电化学电池包括电极、电极之间的电解质以及催化剂,催化剂被施加到电极中的至少一者以在电化学电池的工作电压处促进吸热电化学反应。工作电压在吸热电化学反应(其产生至少一种气体)的热中性电压之下或左右。

[0312] 在一个示例中,工作电压低于热中性电压。在另一示例中,工作电压在热中性电压之处或左右。在另一示例中,来自加热器或加热元件(例如,从电流产生热的电阻元件)(这可包括充当加热器或加热元件的电化学电池或其组件)的热被施加到吸热电化学反应。在另一示例中,来自电阻加热的热被施加到吸热电化学反应。

[0313] 在其他示例中,作为补充或替换,热通过其他加热手段(诸如,来自另一放热化学反应的热、来自液体或流体的热(这可循环经过或通过电池的各部分)、来自一种或多种气体或空气的热(这可循环经过或通过电池的各部分)、和/或定向到或集中到电池上的辐射热)被施加到吸热电化学反应。

[0314] 在其他示例中,作为补充或替换,热从以下中之一者或多者施加到吸热电化学反应:电阻加热、上游或下游废热(例如,来自Fisher-Tropsch反应堆的操作的废热)、分开的工艺的非相关的废热、和/或环境空气(例如,使用辐射器)。

[0315] 电化学电池可以是水电解器,且在这一情形中吸热电化学反应是水电解。在这一情形中,催化剂促进电催化水电解。催化剂可被施加到电极两者。在一个示例中,催化剂在低于水电解的热中性电压的工作电压下促进水电解。在另一示例中,催化剂在所施加的电流密度下产生热。在另一示例中,电流密度被改变以使电化学电池维持在恒定工作温度之处或左右。在另一示例中,电流密度是以波形来供应的。

[0316] 在各示例实施例中,低电流密度优选地小于或等于 $50\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在各示例实施例中,低电流密度优选地小于或等于 $40\text{mA}/\text{cm}^2$ 、小于或等于 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 、小于或等于 $25\text{mA}/\text{cm}^2$ 、小于或等于 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 、小于或等于 $18\text{mA}/\text{cm}^2$ 、小于或等于 $16\text{mA}/\text{cm}^2$ 、小于或等于 $14\text{mA}/\text{cm}^2$ 、小于或等于 $13\text{mA}/\text{cm}^2$ 、小于或等于 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 、或者小于或等于 $5\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0317] 在各示例实施例中,电化学电池的工作温度优选地大于或等于20°C。在各示例实施例中,电化学电池的工作温度优选地大于或等于30°C、大于或等于40°C、大于或等于50°C、大于或等于60°C、大于或等于70°C、大于或等于80°C、大于或等于100°C、大于或等于150°C、大于或等于200°C、或者大于或等于400°C。

[0318] 优选地但非排他地,电加热是在电池的电组件内施加的电阻加热。优选地但非排他地,电阻加热发生在电化学电池内与电解质接触的一个或多个电组件处,使得该加热被利用在电池的工作中。优选地但非排他地,电阻加热由各组件的固有电阻来生成和调制。在替换示例中,通过在电流的输入/输出中施加特定波形来生成和/或调制电阻加热。

[0319] 可任选地,电化学电池可通过部分或全部地包封电化学电池的热隔离(这是使用一种或多种热隔离材料的包封)来与其周围环境热隔离。

[0320] 在另一方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统:

[0321] i.改进吸热电化学反应迄今可达到的电效率;

[0322] ii.该方法或系统涉及:

[0323] 1.将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0324] 2.通过以下操作将电池维持在合适的工作电压之处、左右或附近:

[0325] 3.施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0326] 在各示例实施例中,电效率被定义为在特定时间段期间,输入电池的能量相对于电池所生成的产物中包括的能量的比率。在各示例实施例中,电效率优选地超过70%。在其他示例实施例中,电效率优选地超过75%、超过80%、超过85%、超过87%、超过90%、超过93%、超过95%、超过97%、超过99%、或者超过99.9%。

[0327] 在另一方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统涉及:

[0328] i.使用一种或多种催化剂,该催化剂能够以至少低电流密度在环境工作温度之处或左右在该反应的热中性电压之处、左右或附近来促进该反应;

[0329] ii.该方法或系统涉及:

[0330] 1.将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0331] 2.通过以下操作将电池维持在合适的工作电压之处、左右或附近:

[0332] 3.施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0333] 优选地,催化剂是施加到阳极和/或阴极且在其上起作用以减少反应的过电势的电催化剂。

[0334] 在另一方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统涉及:

[0335] i.使用一种或多种催化剂,该催化剂能够以至少低电流密度在环境温度之处或左右在该反应的热中性电压之处、左右或附近来促进该反应,以及

[0336] ii.该电池改进吸热电化学反应迄今可达到的电效率;

[0337] iii.该方法或系统涉及:

[0338] 1.将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0339] 2.通过以下操作将电池维持在合适的工作温度之处、左右或附近:

[0340] 3. 施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0341] 在另一方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统涉及:

[0342] i. 使用一种或多种催化剂,该催化剂能够以至少低电流密度在环境温度之处或左右在该反应的热中性电压之处、左右或附近来促进该反应,以及

[0343] ii. 该电池能够以低电流密度可行地工作,和/或能够经受工作温度而没有受损或损坏;

[0344] iii. 该方法或系统涉及:

[0345] 1. 将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0346] 2. 通过以下操作将电池维持在合适的工作温度之处、左右或附近:

[0347] 3. 施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0348] 在另一方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统涉及:

[0349] i. 该电池通过将它部分或完全地包封在热隔离中来与其周围环境热隔离;

[0350] ii. 该方法或系统涉及:

[0351] 1. 将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0352] 2. 通过以下操作将电池维持在合适的工作温度之处、左右或附近:

[0353] 3. 施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0354] 在另一方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统涉及:

[0355] i. 使用一种或多种催化剂,该催化剂能够以至少低电流密度在环境温度之处或左右在该反应的热中性电压之处、左右或附近来促进该反应,以及

[0356] ii. 该电池通过将它部分或完全地包封在热隔离中来与其周围环境热隔离;

[0357] iii. 该方法或系统涉及:

[0358] 1. 将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0359] 2. 通过以下操作将电池维持在合适的温度之处、左右或附近:

[0360] 3. 施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0361] 在另一方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统涉及:

[0362] i. 使用一种或多种催化剂,该催化剂能够以至少低电流密度在环境温度之处或左右在该反应的热中性电压之处、左右或附近来促进该反应,以及

[0363] ii. 该电池能够以低电流密度可行地工作,和/或能够经受工作温度而没有受损或损坏,以及

[0364] iii. 该电池通过将它部分或完全地包封在热隔离中来与其周围环境热隔离;

[0365] iv. 该方法或系统涉及:

[0366] 1. 将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0367] 2. 通过以下操作将电池维持在合适的工作温度之处、左右或附近:

[0368] 3. 施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0369] 在另一方面,提供了用于促进吸热电化学反应的电化学电池的热管理方法或系

统,该方法或系统涉及:

[0370] i.使用一种或多种催化剂,该催化剂能够以至少低电流密度在环境温度之处或左右在该反应的热中性电压之处、左右或附近来促进该反应,以及

[0371] ii.该电池能够以低电流密度可行地工作,和/或能够经受工作温度而没有受损或损坏,以及

[0372] iii.该电池改进吸热电化学反应迄今可达到的电效率,以及

[0373] iv.该电池通过将它部分或完全地包封在热隔离中来与其周围环境热隔离;

[0374] v.该方法或系统涉及:

[0375] 1.将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0376] 2.通过以下操作将电池维持在合适的工作温度之处、左右或附近:

[0377] 3.施加电加热,包括但不限于电阻加热。

[0378] 在另一方面,提供了用于促进水电解的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统涉及:

[0379] (1)将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0380] (2)通过施加电加热,包括但不限于电阻加热,来将电池维持在合适的工作电压之处、左右或附近;

[0381] (3)其中,可任选地:

[0382] a)电池改进可达到的电效率;

[0383] b)电池包含催化剂,该催化剂能够以至少低电流密度在环境温度之处或左右在热中性电压之处、左右或附近来促进该反应;包括可任选地该电池包含催化剂,催化剂包括以下催化材料中的一者或多者:

[0384] (i)贵金属(独立的或受支撑的),包括但不限于铂黑、碳材料上支撑的Pt(例如,碳黑上的Pt)、碳材料上的Pt/Pd(例如,碳黑上的Pt/Pd)、IrO₂、以及RuO₂;

[0385] (ii) (ii)镍,包括但不限于:(a)纳米颗粒镍,(b)海绵镍(例如,雷尼镍)以及(c)镍泡沫;(iii)镍合金,包括但不限于NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo;(iv)镍氧化物、氢氧化物、羟化物及其组合,而非限制;(v)尖晶石,包括但不限于NiCo₂O₄、Co₃O₄以及LiCo₂O₄;(vi)钙钛矿,包括但不限于La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃以及Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃;(vii)铁以及铁化合物,包括但不限于纳米颗粒铁粉等;(viii)钼化合物,包括但不限于MoS₂;(ix)钴以及钴化合物,包括但不限于纳米颗粒钴粉等;以及(x)锰以及锰化合物,包括但不限于纳米颗粒锰粉等。

[0386] c)该电池能够以低电流密度可行地工作,和/或能够经受工作温度而没有受损或损坏;和/或

[0387] d)该电池通过将它部分或完全地包封在热隔离中来与其周围环境热隔离。

[0388] 这些实现提供了:

[0389] 用于促进吸热电化学反应(诸如水电解)的电化学电池的热管理方法或系统,该方法或系统涉及:

[0390] 1.将电池维持在该反应的热中性电池电压之处、左右或附近,以及

[0391] 2.通过施加电加热,包括但不限于电阻加热,来将电池维持在合适的工作电压之处、左右或附近;

[0392] 3.其中,可任选地:

[0393] i. 电池改进可达到的电效率;

[0394] ii. 电池包含催化剂,该催化剂能够以至少低电流密度在环境温度之处或左右在热中性电压之处、左右或附近来促进该反应;催化剂可任选地包括以下催化材料中的一者或更多者:

[0395] (i) 贵金属(独立的或受支撑的),包括但不限于铂黑、碳材料上支撑的Pt(例如,碳黑上的Pt)、碳材料上的Pt/Pd(例如,碳黑上的Pt/Pd)、IrO₂、以及RuO₂; (ii) 镍,包括但不限于:(a) 纳米颗粒镍,(b) 海绵镍(例如,雷尼镍)以及(c) 镍泡沫;(iii) 镍合金,包括但不限于NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo;(iv) 镍氧化物、氢氧化物、羟化物及其组合,而非限制;(v) 尖晶石,包括但不限于NiCo₂O₄、Co₃O₄以及LiCo₂O₄; (vi) 钙钛矿,包括但不限于La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃以及Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃; (vii) 铁以及铁化合物,包括但不限于纳米颗粒铁粉等;(viii) 钼化合物,包括但不限于MoS₂; (ix) 钴以及钴化合物,包括但不限于纳米颗粒钴粉等;以及(x) 锰以及锰化合物,包括但不限于纳米颗粒锰粉等。

[0396] iii. 该电池能够以低电流密度可行地工作,和/或能够经受工作温度而没有受损或损坏;和/或

[0397] iv. 通过将该电池部分地或全部地包封在热隔离材料中,该电池与其周围环境热隔离。

[0398] 高电流密度工作

[0399] 在各示例实施例中,用于促进高电流密度下的电池操作的方法在申请人于2016年12月14日同时提交的题为“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density(用能够在高电流密度下工作的电化学电池及其组件)”的国际专利申请(其通过援引纳入于此)中描述。

[0400] 在各示例实施例中,高电流密度优选地大于或等于50mA/cm²。在其他示例实施例中,高电流密度优选地大于或等于100mA/cm²、大于或等于125mA/cm²、大于或等于150mA/cm²、大于或等于200mA/cm²、大于或等于300mA/cm²、大于或等于400mA/cm²、大于或等于500mA/cm²、大于或等于1000mA/cm²、大于或等于2000mA/cm²、或者大于或等于3000mA/cm²。

[0401] 在此类高电流密度工作中,在电池针对这一目的适配之后,上述电池能以比相当的常规电池可用的能效显著更高的能效和电效率来工作。即,相对于相当的常规电池,本文描述的合适地适配的示例电化学电池的优点可在高电流密度下最强地放大。这一发现具有重要的实用性,因为许多工业电合成和电能电池旨在以最高的合理电流密度来工作。因此可以实现显著的能量和电节省。

[0402] 此外,对于其中高电流密度和高能效是必要的以达到经济可行性的电化学反应而言,这一发现可以产生迄今不可用或不可行的新工业电合成和电能工艺。

[0403] 本文描述的示例电化学电池(包括但不限于W02013/185170、W02015/013765、W02015/013766、W02015/013767以及W02015/085369中描述的类型)的适配可涉及对集电器、汇流条、电连接、电源/接收器、以及其他组件的特殊设计或修改。例如,上述类型的电合成电池的电源内的所选组件可被特别地设计以处置高电流密度。在示例实施例中,用于促进以上类型的电池的工作的电源在申请人于2016年12月14日提交的题为“DC power supply systems and methods(DC电源系统和方法)”的同时美国临时申请中描述,该临时

申请通过援引纳入于此。类似地,如果需要,则新颖集电器(诸如非对称导电网格)可被使用,以在高电流密度下高效地分配电流。一种特定适配涉及使用在申请人于2016年12月14日提交的题为“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage (能够在高电压下操作的电化学电池及其组件)”的同时国际专利申请(其通过援引纳入于此)中描述的串联电连接。

[0404] 在一个示例方面,提供了一种具有核心元件的、能够以高电流密度来工作的螺旋卷绕的电化学电池、模块、或反应器,其中一个或多个电极(例如,由阳极或阴极提供的至少一个电极对)可按螺旋方式绕该核心元件卷绕。该至少一个电极对可以形成多电极阵列的一部分,多电极阵列可被认为由可任选地按螺旋方式缠绕的一串平坦柔性阳极和阴极构成。“叶”包括一个或多个电极,例如一个电极、电极对、多个电极、或某一其他形式的电极单元。叶可以是柔性的且可作为单元来被重复。因而,在一个示例中,电极是柔性的,例如至少在被卷绕时。在被卷绕之后,在一些示例中,可使用硬化工艺来将电极硬化。

[0405] 例如,叶可部分地包括以下各项或由以下各项形成:

[0406] 两个电极,例如两个阴极或两个阳极;

[0407] 电极对,例如阳极和阴极;或

[0408] 多个以上各项的任一者。

[0409] 在另一示例中,叶可部分地包括以下各项或由以下各项形成:位于电极气体通道间隔件(即,间隔材料、层、或薄片,它例如可以由多孔聚合物材料制成)的相对侧上的两个电极材料层(其中这两层一起用作阳极或阴极),这提供这两个电极之间的气体或流体通道。

[0410] 重复的叶提供作为一系列平坦薄片或螺旋卷绕的电极的多电极阵列,其中不同极性的电极之间(例如,阳极和阴极之间)插入有“电绝缘流通道”间隔件,提供经分开的液体通道。电化学电池、模块或反应器可任选地还涉及端帽以及一个或多个外部元件。

[0411] 在示例实施例中,提供了能够促进高电流密度的螺旋卷绕的电化学电池的核心元件和端帽,该核心元件、端帽和/或外部元件包括或包含作为端帽提供的导电元件,诸如(主)汇流条;并且其中该导电元件能够从电极(它可以是柔性电极)接纳导电端或导电端的一部分、或电极、或(副)汇流条,其中电极可以是平坦薄片布置或可以是绕核心元件的螺旋卷绕。在另一实施例中,导电元件能够向电极(它可以是柔性电极)提供导电唇缘、或导电唇缘的一部分、或电极、或(副)汇流条,其中电极可任选地能够绕核心元件螺旋卷绕。

[0412] 在示例实施例中,所有阳极电极的集电器被放置成使它们的电极悬垂在电极、叶等的组装件的一侧上,而所有阴极电极的集电器被放置成使它们的电极悬垂在与阳极电极相对的一侧上。所有悬垂阳极电极随后组合成单个电连接,而所有悬垂阴极电极被单独地组合成单个电连接。如果多个叶通过该办法来连接,则这一方法可造成叶的并联电连接。

[0413] 在这些示例方面,提供了用于形成与柔性电极叶的电连接以由此适当地将该叶中的各电极集合、编组或聚集在一起成为能够促进高电流密度的单个电装置(例如,在并联电连接中)的方法。这些通过下述手段之一来优选地而非排他地达成。

[0414] 例如,一种方法涉及在从螺旋卷绕的电池的一端延伸离开螺旋集电器之间使金属楔交叉,并随后经由主汇流条使经交叉的楔与附连接总线电接触(“楔方法”)。在替换示例中,集电器、经交叉的楔和环可被闩在一起,在这一情形中该方法被称为“闩式楔法”:

另选地,集电器、楔和环可被焊接在一起,在这一情形中该方法被称为“焊接楔”法:楔可被狭窄地布置在中心环的指状外突出部中,在这一情形中该方法被称为“窄楔法”。另选地,楔可被较宽地布置,在这一情形中该方法被称为“宽楔法”。

[0415] “楔方法”的变型:

[0416] i. 在这些方法中,来自阳极或阴极电极、叶等的悬垂集电器被下拉到导电粉剂集合(“粉剂法”)或小型/微型球(“球法”)和环。此后,粉剂或球被置于与集电器和环的紧固的机械接触和电接触中。例如,粉剂或球可被焊接到集电器和环,由此创建主汇流条作为电池的端帽。

[0417] ii. “焊料法”:在这一方法中,来自阳极或阴极电极、叶等的悬垂集电器被下拉到环绕导电环的粉剂焊料。此后,焊料通过加热该组装件来被置于与集电器和环的紧固机械接触和电接触。

[0418] iii. “连续楔法”:在这一变型中,合适厚度的线(例如,方形、矩形、三角形或平坦线)绕该环卷绕。线代替“楔方法”中使用的分立楔。事实上,线形成连续楔。悬垂集电器下拉到连续楔之上,使得集电器与连续楔交叉,这填充集电器之间的空间。此后,线通过例如焊接该组装件来被置于与集电器和环的紧固机械接触和电接触。

[0419] iv. “螺旋法”:在这办法中,主汇流条通过在位于端帽处或者本身作为端帽的圆形导体中形成螺旋凸缘来制造。阳极或阴极上的悬垂集电器被形成以匹配螺旋凸缘,使得在电池被螺旋卷绕时,悬垂集电器落在凸缘上并且在卷绕过程期间可紧固且连续地焊接到凸缘。

[0420] 这些实现提供了:

[0421] (1) 用于电化学反应的电化学电池,包括:

[0422] -经卷绕的电极;以及

[0423] -附连到电极的集电器的汇流条,其中集电器是螺旋卷绕的,以及

[0424] -其中汇流条的大小和设计使得允许电池在高电流密度下工作。

[0425] (2) 用于从电化学反应来形成化学反应产物的螺旋卷绕的电化学电池,该电化学电池包括:

[0426] -绕中心轴螺旋卷绕的电极;

[0427] -端帽;以及,

[0428] -作为端帽的一部分提供的汇流条;

[0429] -其中汇流条附连到电极的集电器,并且集电器是螺旋卷绕的,以及

[0430] -其中汇流条的大小和设计使得允许电池在高电流密度下工作。

[0431] 高电压工作

[0432] 如在申请人于2016年12月14日提交的题为“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high voltage(能够以高电压来工作的电化学电池及其组件)”的同时国际专利申请(其通过援引纳入于此)中描述的,公开了以高电压来工作的示例电化学电池。一种示例适配涉及按电串联来布置各示例电池。

[0433] 在示例实施例中,高电压优选地大于或等于2V。在其他示例实施例中,高电压优选地大于或等于3V、大于或等于5V、大于或等于10V、大于或等于25V、大于或等于50V、大于或等于100V、大于或等于250V、大于或等于500V、大于或等于1000V、或者大于或等于2000V。

[0434] 串联连接的电池与螺旋卷绕和相关的并联连接的电池的不同之处在于,它们允许使用基本上更小和更容易连接的主汇流条。此外,与相关的并联连接的电池(包括上述类型的螺旋卷绕的电池)一般使用的电流和电压相比,这些电池允许使用较低总体电流但较高总体电压,这可以是有利的,在于与较高总体电流相比,较低总体电流提供了较少电阻并且因此提供了较少(热)损失。此外,与提供高总体电流和低电压的电源相比,提供低总体电流和高电压的电源一般较不昂贵。在示例实施例中,用于促进这些类型的串联连接的电池的工作的电源在申请人于2016年12月14日提交的题为“DC power supply systems and methods (DC电源系统和方法)”的同时美国临时申请中描述,该临时申请通过援引纳入于此。

[0435] 换言之,与具有带有等效总体活性电化学面积和相同电流密度的并联连接的电池相比,具有串联连接的电池消耗较高总体电压的较少总体电流。在这样做时,与在需要大的总体电流时所必需的相比,具有串联连接的电池需要较少主汇流条。

[0436] 电池中的串联布置的其他优点包括:

[0437] (1) 与它们的等效并联连接对应物相比,将汇流条连接到串联连接的电池通常较简单且较不复杂,

[0438] (2) 串联连接的电池显示出处置大且突发的电流浪涌的经改进能力(因为该系统一般以较低总体电流来工作),以及

[0439] (3) 串联连接的电池更好地允许使用具有较高固有电阻的集电器,因为总体电流影响总体电阻,这与电池的效率相关。甚至对于具有较高固有电阻的集电器,较低电流也产生较低总体电阻,由此避免对电池的效率的显著惩罚。

[0440] 相对于并联连接的电池而言,串联连接的电池的缺点包括存在寄生电流。

[0441] 在示例实施例中,提供了用于电化学反应的多个电化学电池。该多个电化学电池包括包含第一阴极和第一阳极的第一电化学电池,其中第一阴极和第一阳极中的至少一者是气体扩散电极。该多个电化学电池还包括包含第二阴极和第二阳极的第二电化学电池,其中第二阴极和第二阳极中的至少一者是气体扩散电极。优选地,第一阴极通过电子导电通路串联地电连接到第二阳极。

[0442] 优选地,化学还原作为电化学反应的一部分在第一阴极和第二阴极处,并且化学氧化作为电化学反应的一部分在第一阳极和第二阳极处。在一特定示例中,第一阴极是气体扩散电极。在另一示例中,第一阳极是气体扩散电极。在又一示例中,第二阴极是气体扩散电极。在又一示例中,第二阳极是气体扩散电极。在又一示例中,电解质在第一阴极和第一阳极之间。在又一示例中,电解质也在第二阴极和第二阳极之间。

[0443] 优选地,第一阴极和第一阳极之间没有放置隔膜或离子交换膜。同样优选地,第二阴极和第二阳极之间没有放置隔膜或离子交换膜。在另一示例中,在工作中,第一阴极和第二阳极之间没有电压差。在另一示例中,在工作中,第一阴极和第二阴极之间存在电压差。

[0444] 在电池的示例工作中,在第一阴极处产生第一气体,并且在第一阴极处基本上没有形成第一气体的气泡,或者在第一阴极处没有形成第一气体的气泡。同样在电池的示例工作中,在第一阳极处产生第二气体,并且在第一阳极处基本上没有形成第二气体的气泡,或者在第一阳极处没有形成第二气体的气泡。

[0445] 有利地,在另一示例中,在工作中,在第二阴极处产生第一气体,并且在第二阴极

处基本上没有形成第一气体的气泡,或者在第二阴极处没有形成第一气体的气泡;并且在工作中,在第二阳极处产生第二气体,并且在第二阳极处基本上没有形成第二气体的气泡,或者在第二阳极处没有形成第二气体的气泡。

[0446] 优选地,第一阴极是气体可渗透且液体不可渗透的。在一示例实施例中,第一阴极包括至少部分地由气体可渗透且电解质可渗透的导电材料提供的第一电极,并且第一气体通道至少部分地由气体可渗透且电解质不可渗透的材料提供。在另一示例实施例中,可以在第一气体通道中沿第一阴极的长度运送第一气体。在另一示例实施例中,第二阳极包括至少部分地由气体可渗透且电解质可渗透的导电材料提供的第二电极,并且第二气体通道至少部分地由气体可渗透且电解质不可渗透的材料提供。可以在第二气体通道中沿第二阳极的长度运送第二气体。

[0447] 在一示例中,第一气体通道被定位成面向第二气体通道。在另一示例实施例中,第一气体通道和第二气体通道定位在第一电极和第二电极之间。第一阴极和第二阳极可以是平面的。第二阴极和第一阳极也可以是平面的。第一阴极可以是柔性的,且第二阳极也可以是柔性的。

[0448] 在示例实施例中,还提供了一种用于对平坦薄片的电化学电池、模块或反应器内的柔性叶(即,多电极阵列)进行电连接的方便且高效的配置、布置或设计,并且其中每一柔性叶连同所关联的一个或多个电极构成一个或多个经密封气体通道。

[0449] 在一组示例实施例中,使用双侧电极叶。这些叶由定位在电极气袋的相对两侧上的两个电极材料层构成,包含气体通道间隔件(即,间隔件材料、层或薄片,这例如可以由多孔聚合物材料制成),这提供两个电极之间的气体或流体通道。叶内的所得的气袋通常配备有气口。双侧电极叶的顶侧上的集电器被放置成使得将它们的电极悬在叶的一侧上,而叶的底侧上的集电器被放置成使得将它们的电极悬在该叶的相对一侧上。在所得的叶均匀堆叠成由液体可渗透‘流通道’间隔件分隔开的平坦薄片、多叶布置时,通过将悬浮集电器按对组合在该堆的两侧上来制作电连接。即,一个叶的顶部电极连接到该叶上方或下方的顶部电极,而这两个叶的底部电极也分开地在该堆的另一侧上连接到彼此。这一连接方法沿叶的堆叠的整个长度持续,以使得该堆中的所有叶按配对布置来连接到另一叶。通过该办法连接的多个叶造成该堆叠中电极的串联电连接。在叶之间的体积填充有液体或胶体电解质时,所得的电池被称为“侧连接串联电池”。

[0450] 在又一些示例实施例中,电极叶包括两个分开的毗连气袋,每一气袋具有位于其外部(即,在与毗邻气袋相对的一侧上)的其相关联的多孔电极。所得的叶(它可以是柔性的)随后包括在其顶部具有电极的分层布置,其中一个气袋在其下方,此后更下方是第二分开的气袋、再后是其下方的在叶的底部上的第二电极。气袋可各自在其内包含气体通道间隔件以支撑它们,并且通常将各自配备有气口。叶的顶部和底部处的两个多孔电极随后通过例如穿过这两个气袋或者包围这两个气袋的两侧的金属互连来电连接到彼此。每一此类叶中的两个气袋彼此密封,由此意味着一个气袋中的气体不能穿过进入毗连气袋,且反之亦然。这一类型的双侧双气袋叶随后被堆叠在彼此顶部,它们之间具有液体可渗透的“流通道”间隔件,以由此创建多叶、串联连接的“堆叠”。在叶之间的体积填充有液体或胶体电解质时,这一类型的所得的电池被称为“双极串联电池”。

[0451] 这一类型的串联连接的电池所具有的超过相当的并联连接的电池(诸如上述螺旋

卷绕的电池)的关键优点涉及它们连接到其主汇流条的方式。

[0452] 上述堆叠中的每一者中的最上部叶的最上部电极通常将沿其长度连接到主汇流条,这通常将采取沿该堆的顶部的一个边缘行进的金属条的形式。上述堆叠中的每一者中的最下部叶的最下部电极通常将单独地沿其长度连接到第二主汇流条,这通常将采取沿该堆的底部的一个边缘行进的金属条的形式。这两个汇流条通常形成外部电源将连接到的连接点(正极和负极)。如上所述,因为此类堆的较低总体电流和较高总体电压,每一汇流条通常将包含较少金属且总体上小于在相同电流密度下相同总体电化学活性面积的相当的并联连接的堆中的汇流条。此外,因为汇流条是线性棒,所以它们通常还电连接起来更简单,使用诸如焊接等手段。通常,将不必要使用复杂技术来进行汇流条附连,诸如上述‘楔方法’、‘臼式楔法’、‘焊接楔法’、‘窄或宽楔法’、‘粉剂法’、‘球法’、‘焊料法’、‘连续楔法’或‘螺旋法’。

[0453] 在又一些示例中,串联连接的叶堆可被卷绕成螺旋卷绕的电池。多孔流通道间隔件的“针织”包可被构造成接纳堆中所选数目的叶,叶的气袋每一者配备有气口。针织包和叶随后绕中心核心元件卷绕,该核心元件已被适配成将每一叶上的气口连接到核心元件内的它们相关的气体管道。在其中使用包括包封单个气袋的双侧电极的叶的情形中,可以在螺旋卷绕之后在叶堆的相对侧上作出毗邻叶上的上部和下部电极的配对电连接,以由此产生具有螺旋卷绕的架构的“侧连接的串联电池”。在其中叶包括包封两个毗邻气袋的双侧电极(其中上部和下部电极之间存在电互连)的情形中,所得的组装件提供具有螺旋卷绕的架构的“双极串联电池”。

[0454] 这些办法提供了:

[0455] (1) 用于电化学反应的电化学电池,包括:

[0456] -电极叶的堆叠;

[0457] -通过居间的电绝缘的液体可渗透间隔件来彼此分隔开;

[0458] -其中各个体叶按串联电布置彼此连接。

[0459] (2) 用于电化学反应的电化学电池,包括:

[0460] -串联地电连接的电极叶的堆叠;其中:

[0461] -主汇流条电附连到堆中的最上部叶的最上部电极,以及

[0462] -分开的主汇流条电附连到堆中的最底部叶的最底部电极,

[0463] -其中汇流条的大小和设计使得允许电池在高电流密度下工作。

[0464] 进一步示例

[0465] 以下进一步示例提供各特定实施例的更详细讨论。对于本发明的范围而言,各进一步示例旨在仅仅是说明性而非限制性的。

[0466] 示例1:空体积及其放置

[0467] 优选地但非排他地,空体积由电解质(例如,液体电解质)不可渗透但接纳或允许气体通过的多孔结构来提供,即多孔结构是液体不可渗透且气体可渗透的。在水性液体电解质的情形中,空体积优选地但非排他地由多孔憎水结构(例如由PTFE制成)(诸如多孔憎水组装件、膜、或中空纤维,或此类结构的集合)来提供,它在电池的工作期间保持未填充液体电解质。在此类情形中,空体积可被认为是“人工气泡”或“人为气泡”。优选地,“人工气泡”或“人为”气泡位于电池的导电通路之外,或仅占据导电通路内的小横截面积或占用区

域。

[0468] 在替换优选实施例中,空体积可由静态地或近似静态地定位在电池的导电通路外部或电池的导电通路中的小横截面积或占用区域内的一个或多个自然气泡提供。例如,一个或多个静态或近似静态的自然气泡可被包含或机械地陷获在容纳结构内,该容纳结构位于电池的导电通路外部或电池的导电通路内的小横截面积或占用区域内。在另一示例中,一个或多个自然的静态或近似静态气泡可简单地被形成或定位在电池的导电通路的外部或小横截面积或占用区域内。

[0469] 在一个实施例中,电化学电池包含配置成接受并容纳迁移气体以由此改进电池效率的一个或多个空体积。

[0470] 参考图4,例如,在阳极110和阴极120之间具有水性液体或胶体电解质105的电化学电池100可包括一片或多片膜130,例如薄的高度憎水膜片或中空纤维膜的短部分,其与膜130周围的环境隔离并且不与其进行气体接触或流通。膜130提供一个或多个空体积。薄的高度憎水膜片或中空纤维膜的经隔离的部分可被放置以便接受并容纳在操作期间在电池内缓慢但不合时宜地生成的气体。为了与周围环境隔离,憎水膜内的空穴也可彼此隔离,或者它们可彼此进行气体接触。

[0471] 膜130可被定位在由电池100的边缘或壁提供的位置140之处或附近,即在电极(其优选地是气体生成电极)之间的导电通路(例如,导电通路由图5中的区域125来解说)之外或周界处。作为替换或补充,憎水膜130可被放置在例如长度位置或地点150,它与导电通路平行或基本上平行或者沿着导电通路,以由此最小化膜130的截面积或占用区域以用于降低或最小化电阻。膜130的位置或地点150也可被认为是垂直于或基本垂直于气体生成电极中的一者或多者,即垂直于阳极110和/或垂直于阴极120。

[0472] 例如,提供空体积的合适的多孔结构或膜可容纳在过充电期间在电池(包括但不限于Ni氢化金属、铅酸、或锂离子电池)内缓慢但不合时宜地产生的气体,其中独立气泡的不受控形成具有损害电池或使其性能降级的可能。在此类应用中,空体积可实际上替换或部分地替换例程地包含以抑制气体形成的牺牲材料。空体积可在逆反、重组反应之前进一步充当保持所形成气体的“缓冲箱”,这些气体在放电期间移除。

[0473] 在另一示例中,空体积可容纳在电泳或电渗电池的操作期间形成的气体,以由此改进电池的操作。在又一些非限制性示例中,空体积可用于中止或最小化使用固态或胶体电解质的电化学电池中气泡形成的发生。优选地,在气体生成电极处基本上没有产生气体气泡。

[0474] 在示例形式中,一个或多个空体积:定位在电解质内、部分地定位在电解质内、或与电解质相邻;和/或定位在气体生成电极中的一者或多者之处或附近。

[0475] 将理解,甚至在空体积与其在液体媒介内的环境处于气体隔离的情形中,空体积可仍然能够接受显著量的气体。这可以发生,因为空体积将必然且竞争性地容纳迁移气体直达该空体积内的内部气体压力超过空体积的所谓的“气泡点”的点。在此阶段,一个或多个气泡将以不受控的方式形成在空体积与周围液体媒介之间的界面处。因而,空体积可在液体或胶体媒介内处于气体隔离中的事实没有阻止空体积接受并容纳甚至显著量的气体。

[0476] 在第二优选实施例中,提供空体积的膜不仅仅接受并容纳迁移气体,而是另外地或改为形成运输来自/去往电池的另一部件、或完全进入/运出电池的迁移气体的气体管

道。例如，空体积可用于允许在电池的电解质内形成的不想要的气体从电池逸出。

[0477] 参考图5，例如，提供一个或多个空体积的膜160可以将来自垂直于气体生成电极110、120之间的电解质105的气体运输到电池100的位于电池100的导电通路外部或基本上外部的另一部分180，或运输到电池100的外部170。

[0478] 因而，在各示例中，提供了用于从电化学反应生成气体的电化学电池100，其包括一个或多个空体积130、160，气体生成电极110、120，以及至少在气体生成电极110、120之间的电解质105。在操作中，间歇或波动电流被提供给气体生成电极110、120中的至少一者，并且气体在气体生成电极110、120中的一者或两者处产生且由一个或多个空体积130、160接收。

[0479] 例如，提供空体积的膜160可被放置以向在气体生成电极之间的电解质内缓慢但不合时宜地产生的气体提供通路。例如，在过充电期间在电池（包括但不限于Ni金属氢化物、铅酸、或锂离子电池）内，其中独立气泡的不受控形成具有损害电池或使其性能降级的可能。在此类应用中，空体积可实际上替换或部分地替换例程地包含以抑制气体形成的牺牲材料。充当保持在逆反、重组反应之前所形成气体量的“缓冲箱”的空体积可将气体运输到电池内的体积内，这些气体在放电期间移除。

[0480] 在另一示例中，提供空体积的膜160可以将来自气体生成电极110、120之间的电解质105的气体运输到电池100的位于电池的导电通路外部的另一部分180或运输到电池外部170。例如，在电泳或电渗电池的操作期间，以由此改进电池的操作。在又一些非限制性示例中，这一类型的空体积可用于中止或最小化使用固态或胶体电解质的电化学电池中气泡形成的发生。

[0481] 在其他示例中，空体积可用于持续移除电化学电池的气体生成电极之间的液体或胶体电解质内的溶解气体，以由此改进导电性并且因此改进电池的电效率。即，空体积可被用来持续对电解质进行“除气”并将溶解气体排出到空气中，以由此改进电解质的导电性。

[0482] 因而，图4和图5提供了一个或多个空体积（例如，多孔结构、预先存在的气泡、气体区或气体通路）的示例位置。在一个示例中，一个或多个空体积（由示例膜130、160提供）可被定位在位置140之处或附近、气体生成电极（即阳极110和阴极120）之间的导电通路的外部。作为替换或补充，一个或多个空体积（由示例膜130、160提供）可被定位在位置140之处或附近、基本上在电极之间的导电通路的外部。作为替换或补充，一个或多个空体积（由示例膜130、160提供）可被定位在位置140或外部位置170之处或附近、部分地在电极之间的导电通路的外部。作为替换或补充，一个或多个空体积（由示例膜130、160提供）可被定位在位置140之处或附近、在电极之间的导电通路的周界或附近。作为替换或补充，一个或多个空体积（由示例膜130提供）可被定位在位置150之处或附近、在电极之间且在导电通路之内，但具有相对于电极之间的导电通路的小横截面积。作为替换或补充，一个或多个空体积（由示例膜130提供）可被定位在位置150之处或附近、在电极之间且平行于导电通路，以便具有相对于电极之间的导电通路的小横截面积。作为替换或补充，一个或多个空体积（由示例膜130提供）可被定位在位置150之处或附近、在电极之间且垂直于电极中的一者或两者，以便具有相对于电极之间的导电通路的小横截面积。在进一步示例中，一个或多个空体积（由示例膜130、160提供）可被定位在位置140和/或位置150之处或附近，在电池的液体电解质或胶体电解质之内、部分地在其之内、与其相邻或在其附近。作为替换或补充，一个或多个空

体积(由示例膜130、160提供)可被定位在电极之处、旁边或附近、并且在电极之间的导电通路的外部,例如定位成基本上平行于电极中的一者或多者并且在该一个或多个电极的气体侧上。

[0483] 在其他示例中,空体积可用于竞争性地抑制气体在电解质内的溶解,以由此最大化电解质的导电性。在附加示例中,空体积可用于将特定惰性气体带入电池中,以由此使电解质中有饱和的相对惰性气体并由此改进电池的总效率。

[0484] 因而,提供了一种电化学电池,其在电化学电池的气体生成电极之间具有电解质,其中电解质是液体电解质或胶体电解质。该电化学电池包括用于接纳由该电化学电池生成的气体的一个或多个空体积,并且其中气体在电解质中的溶解由该一个或多个空体积来降低或避免。此外,在气体生成电极处没有产生气体气泡。

[0485] 在各示例形式中,该一个或多个空体积可被定位在电解质之内、部分地在其之内或在其附近。在一个示例中,该一个或多个空体积促进气体迁移到该一个或多个空体积中,以使得:

[0486] 电解质因子(EF)被增加/最大化;

[0487] 功率密度因子(PF)被降低/最小化;以及

[0488] 交叉流动(CO)被降低/最小化。

[0489] 在一个示例中,一个或多个空体积将来自电解质的气体运输到电池的位于电池的导电通路外部的另一部件。在另一示例中,一个或多个空体积将来自电解质的气体运输到电池外部。在又一示例中,一个或多个空体积将惰性气体运入电池。

[0490] 在另一示例中,一个或多个空体积由气体可渗透且电解质不可渗透的多孔结构提供。在另一示例中,一个或多个空体积由气体可渗透且液体不可渗透的多孔结构提供。在另一示例中,一个或多个空体积由在电池的工作期间保持未被电解质填充的多孔憎水结构提供。

[0491] 在另一示例中,一个或多个空体积是预先存在的气泡、气体区或气体通路。在另一示例中,一个或多个空体积由通过容纳结构静态地定位的至少一个自然气泡提供。

[0492] 在另一示例中,一个或多个空体积定位在电极之间的导电通路外部。在另一示例中,一个或多个空体积部分地定位在电极之间的导电通路外部。在另一示例中,一个或多个空体积定位在电极之间的导电通路的周界。在另一示例中,一个或多个空体积定位在电极之间且平行于电极之间的导电通路。在另一示例中,一个或多个空体积定位在电极之间且垂直于电极之一或两者。

[0493] 在另一示例中,一个或多个空体积整体地形成为至少一个电极的一部分。在另一示例中,一个或多个空体积定位在至少一个电极之处或附近。在另一示例中,一个或多个空体积至少部分地形成气体扩散电极的气体侧。

[0494] 在另一示例中,电化学电池的至少一个电极包括电解质基本上不可渗透的且提供在该至少一个电极的气体侧上的非导电气体可渗透材料,以及提供在该至少一个电极的电解质侧上的多孔导电材料。

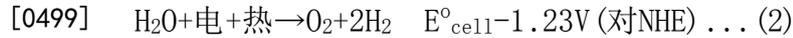
[0495] 示例2:水电解器以及一体化再生燃料电池——并非优选实施例的电解器。它们在水电解期间以低于热中性电势来操作

[0496] 一体化再生(或可逆)燃料电池(URFC)是具有能够以两种模式来操作的催化剂的

电化学电池：(i) 在燃料电池模式中(其涉及产生电和热,通常来自氢气和氧气), (ii) 在电解器模式中(其涉及使用电和热来产生氢气和氧气)。在燃料电池模式中, H₂-O₂URFC执行以下反应:



[0498] E_{cell} 的正号指示正向反应是热力学有利的,且自发地发生,从而生成电和热。在逆向、电解器模式中, H₂-O₂URFC促进以下反应:



[0500] E_{cell} 的负号指示总体反应不是热力学有利的且需要通过施加电流和热来驱动。

[0501] 然而,在实践中,当今商用电解器(不是优选实施例的电解器)在操作期间不需要外部输入热。相反,它们生成(通常是大量的)净热,这必须使用主动冷却系统(即“冷却器”)来移除,(如科学公开J.O.Jensen、V.Bandur、N.J.Bjerrun、S.H.Jensen、S.Ebbesen、M.Mogensen、N.Trophøj、L.Yde,“Pre-Investigation of Water Electrolysis(水电解的预调查)”,Publication PS0-F&U 2006-1-6287,RISO and the Danish Technical University,2008中描述的)。

[0502] 这是因为在它们的工作温度下,当今商用电解器(并非优选实施例的电解器)总是在高于水电解的“热中性”电势(1.48V)(这是水电解从总体吸热切换成放热反应的电压)运行良好。如在图6中描绘的,水电解在低于1.48V时是吸热的,意味着它产生不足的热且必须从其周围环境提取热,从而“变冷”。高于1.48V,水电解是放热的,意味着它产生过量热,从而造成电解器向其周围环境辐射热且“变热”。这因为氢气包含33.3kWh/kg电能和6.1kWh/kg热能而发生。提供33.3kWh/kg电能所需的理论最小电势是“平衡”电压,其在25°C处是1.23V。需要更高电压——热中性电压——来产生附加的6.1kWh/kg热能。前者(33.3kWh/kg)对应于“较低加热值”(或即LHV);这两者的总和(33.3+6.1=39.4kWh/kg)对应于氢气的“较高加热值”(或即HHV)。

[0503] 尽管以上各量是已知的,但事实上,很少催化剂具有在室温下在热中性电压之处或附近促进水电解的能力,尤其是在碱性系统中。

[0504] 应当注意,用于水分解的催化材料在低电流密度(10mA/cm²)下例行地彼此比较以最小化外来影响,诸如驱动电路中的电阻、电解质中的欧姆电阻、以及质量传输效应。

[0505] 在以下示例中,描述了示例实施例无隔膜碱性电解器,采用涂敷有在水电解期间低于热中性电势来工作的各种催化剂和催化剂组合的延展PTFE(ePTFE)膜电极。最具活性的催化剂组合涉及碳黑上的Pt(HER催化材料)和NiCo₂O₄(OER催化材料),其在电解器模式中在80°C处在2.5小时之后在1.25V处达到10mA/cm²。使用碳黑替换少量NiCo₂O₄产生了一体化再生氢氧燃料电池-电解器,其在燃料电池工作中在80°C和10mA/cm²处生成0.87V(74.4%能效,LHV)且在电解器模式中在工作2小时之后消耗1.27V(92.1%能效,LHV)。电池的总体往返效率是68.5%,假定在燃料电池工作期间生成的热在电解器工作期间被用来维持电池的温度。

[0506] 示例3:使用低于热中性电压来工作的催化剂促进吸热电化学反应的示例实施例电化学电池的高效操作。优选催化剂和催化材料。

[0507] 在优选实施例中,空体积可以与电极相关联。即,空体积可以形成气体扩散电极的气体侧,其中电极的气体侧位于电极之间电池的导电通路的外部或基本上在外部,并且其

中气体扩散电极的气体侧促进气体移入或移出电池。气体扩散电极可以与将在电极处快速且突然生成的气体运出电池。此类电池的示例包括电合成或电能电池。

[0508] 本文描述的并且包括但不限于在W02013/185170、W02015/013764、W02015/013765、W02015/013766、W02015/013767、W02015/085369(它们全部通过援引纳入于此)中描述的类型电池的示例电化学电池可被修改来以高电流密度工作,如在申请人于2016年12月14日提交的题为“Electrochemical cell and components thereof capable of operating at high current density(能够以高电流密度来工作的电化学电池及其组件)”的同时国际专利申请(其通过援引纳入于此)中描述的。

[0509] 在各示例实施例中,电化学电池提供用于按能力高效的方式促进吸热电化学反应的手段。

[0510] 为了解说这一类型的操作,考虑图7,其示意性地描绘了包含两个气体扩散电极(阳极和阴极)的水电解器的示例实施例。电解器的标准工作电流是10mA(或表达为电流密度是10mA/cm²),并且标准工作温度是80°C。出于解说的目的,电池是碱性电解器,即电池促进包含氢氧化钾水溶液(KOH水溶液)的作为电解质的碱性溶液中的电化学水分解,其中半反应如下所示。(替换地,可使用具有合适催化剂的酸性或中性电解器)。

[0511] 阳极: $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$

[0512] 阴极: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $E_{\text{cell}}^\circ 1.23\text{V}$

[0513] 图7中的电化学电池1000包括以下两个部分:左侧有无水氢气收集室1110且右侧有无水氧气收集室1120的中央蓄水池1100。气体扩散电极1130在蓄水池1100与氢气收集室1110之间。气体扩散电极1140在蓄水池1100与氧气收集室1120之间。包含已被施加到阳极和/或阴极的合适催化剂1150的导电层在气体扩散电极1130和1140的表面之上或附近。在直流电由电池1160施加到导电层1150时,电子沿外电路1170流动。该电流使得水在气体扩散电极1130(阴极)处被分解成氢气以及在气体扩散电极1140(阳极)处被分解成氧气。代替在这些表面处形成气泡,氧气和氢气穿过气体扩散电极的憎水孔1180分别进入氧气和氢气收集室1120和1110。液态水不能穿过这些孔,因为气体扩散电极的孔的憎水表面以及水的表面张力阻止水滴从水体脱离而穿过孔。因而,气体扩散电极1130和1140充当气体可渗透、水不可渗透的阻挡层。

[0514] 在优选示例中,气体扩散电极1130和1140使用由General Electric Energy生产的由聚四氟乙烯支持的Preveil™延展PTFE(ePTFE)膜(平均孔大小0.2μm,气泡点在范围1.0-1.2巴,且水进入压力>4巴)作为它们的基板。在这些基板上,沉积导电层1150(包括催化剂和导电Ni网格)。Ni网格每英寸具有200行,且由eForming Inc公司供应。

[0515] 在优选示例中,在阴极处的1150中的氢气生成催化剂包括沉积在纳米颗粒碳黑上的铂的纳米颗粒(10%重量的Pt)(例如,由Premetek公司供应)与合适碳黑(例如,由Akzo-Nobel供应)相混合的混合物。这两种组分随后被进一步与PTFE混合(在来自Sigma-Aldrich的按5%分散在乙醇中供应的),从而创建浆料。浆料按层被优选地但非排他地涂敷(例如,刀涂)到电极和导体上,其在干燥后包含约50%重量的PTFE,约37.5%重量的未涂敷碳黑,以及约12.5%重量的镀Pt碳黑。按重量的铂覆盖可以是约0.72g Pt/m²。

[0516] 在优选示例中,(在阳极处的)1140中的氧气生成催化剂包括NiCo₂O₄纳米颗粒(例如,由American Elements公司供应)。NiCo₂O₄粉随后被进一步与PTFE混合(在来自Sigma-

Aldrich的按5%分散在乙醇中供应的),从而创建浆料。浆料按层被优选地但非排他地涂敷(例如,刀涂)到电极和导体上,其在干燥后包含约50%重量的PTFE。按重量的NiCo₂O₄覆盖可以是约427g NiCo₂O₄/m²。

[0517] 在替换优选示例中,(在阳极处的)1140中的氧气生成催化剂包括NiCo₂O₄纳米颗粒(例如,由American Elements公司供应)混合有合适碳黑(例如,由Akzo-Nobel供应)。NiCo₂O₄/碳黑粉随后被进一步与PTFE混合(在来自Sigma-Aldrich的按5%分散在乙醇中供应的),从而创建浆料。浆料按层被优选地但非排他地涂敷(例如,刀涂)到电极和导体上,其在干燥后包含约50%重量的PTFE。按重量的覆盖可以是约328g NiCo₂O₄/m²和约57g碳黑/m²。

[0518] 在进一步替换优选示例中,(在阳极处的)1140中的氧气生成催化剂与以上描述的优选氧气生成催化剂相同。即,它包括沉积在纳米颗粒碳黑上的铂的纳米颗粒(10%重量的Pt)(例如,由Premetek公司供应)与合适碳黑(例如,由Akzo-Nobel供应)相混合的混合物。这两种组分随后被进一步与PTFE混合(在来自Sigma-Aldrich的按5%分散在乙醇中供应的),从而创建浆料。浆料按层被优选地但非排他地涂敷(例如,刀涂)到电极和导体上,其在干燥后包含约50%重量的PTFE,约37.5%重量的未涂敷碳黑,以及约12.5%重量的镀Pt碳黑。按重量的铂覆盖可以是约0.72g Pt/m²。

[0519] 图7中的包含以上阳极和阴极催化剂的电池填充有6M KOH,维持在80°C,具有3mm电极间距离(ID),且10mA/cm²电流密度(CD)被施加到该电池。这些条件等同于无气泡或基本上无气泡水电解电池的操作的近乎最优条件,无需电极间隔膜,利用气体扩散电极,如在申请人于2016年12月14日提交的题为“Methods of improving the efficiency of gas-liquid electrochemical cells(改进气体-液体电化学电池的效率的方法)”的同时国际专利申请(其通过援引纳入于此)中描述的。也就是说,

[0520] i. 电解质因子(EF;以L s/Ω cm³mol为单位)增加或最大化到最大合理程度;以及

[0521] ii. 功率密度因子(PF;以mA²·Ω/cm²为单位)和交叉流动(CO;以%为单位)被降低或最小化到最大合理程度,使得:

[0522] iii. 在电极处形成的气体:

[0523] a) 强烈地促使通过穿过气体扩散电极的气体-液体界面进入它们的现有气相或气体区来加入气体扩散电极的现有气体区;

[0524] b) 强烈地阻止:(I)溶解在液体电解质中并迁移走;或(II)形成新的独立气泡。

[0525] 在这些条件下电化学电池的电压被持续地测量。

[0526] 在具有以上催化剂组合之一的电池以10mA/cm²操作而没有任何温度控制时,从室温开始,电池电压从试验开始时的>1.40V上升至1小时后的>1.6V。此时,电池变得接触起来显然很冷。

[0527] 随着电池清楚地“自冷却”并从环境吸热(如吸热反应所预期的),该实验以电池浸入温度受控的水浴(设置成维持温度80°C)中来重复。

[0528] 具有催化剂的电池:Pt/碳黑(阴极)——NiCo₂O₄具有和不具有碳黑(阳极)

[0529] 图8(a)描绘了在具有以下催化剂的电池的实验期间在10mA/cm²处的电压分布曲线:(i)Pt/碳黑(阴极)和NiCo₂O₄(阳极),以及(ii)Pt/碳黑(阴极)和NiCo₂O₄/碳黑(阳极)。为了更好地示范起作用的效果,对于前一情形,水浴没有热隔离或搅动以确保温度的快速

平衡。

[0530] 如可在图8(a)中看到的,对于以上两种系统,在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 处,电化学电池电压初始在 1.3V 处开始(这将与水电解的电池电压在 80°C 处下降至约 1.17V 相一致)。电压随后在2.5小时的工作期间降至 $1.245\text{--}1.275\text{V}$ 区域。 $\text{Pt}/\text{碳黑}$ (阴极)- NiCo_2O_4 (阳极)电池在2.5小时后达到约 1.25V 平均值,而 $\text{Pt}/\text{碳黑}$ (阴极)和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{碳黑}$ (阳极)在2.5小时后达到约 1.27V 平均值。在 1.47V (80°C)热中性电压处,电池生成约 $48\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0531] 图8(a)中的绘图的值得注意的特征是它们规则地上下振荡的事实。这些波动反映了电化学电池(其正强烈地自冷却)与温度控制器(其每当温度落至 80°C 之下时开启)之间的相互影响。每一周期的底部与电池使其自身足够冷却以使加热器-控制器启动自身的点相对应。每一周期的顶部与加热器-控制器已足够地加热了电池并随后使其自身关断的点相对应。在 $\text{Pt}/\text{碳黑}$ (阴极)- NiCo_2O_4 (阳极)的情形中,波动更加剧烈,因为水浴在操作期间没有热隔离或搅动,从而导致更激进的加热和冷却动作。

[0532] 图8(b)描绘了在 80°C 以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 工作2.5小时之后,在 80°C 处两个电池的线性扫掠电压图。如可看到的,各曲线几乎等同,除了在约 1.37V 处 $\text{Pt}/\text{碳黑}$ (阴极)- $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{碳黑}$ (阳极)电池对较低相对活动的拐点。发生在 1.25 小时处的 $\text{Pt}/\text{碳黑}$ (阴极)- $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{碳黑}$ (阳极)电池对较低相对活动的类似拐点在图8(a)中标记。这些拐点可能归因于 $\text{Pt}/\text{碳黑}$ (阴极)- $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{碳黑}$ (阳极)电池的阳极碳黑中的碳的损坏。这一类型的碳损坏通常将预期使电池性能降级,这在图8(b)中约 1.37V 上方以及在图8(a)中约 1.25 小时后看到。图8(a)-(b)中的数据因此暗示此类碳损坏在电池电压低于 1.37V 时对于至少前 1.25 小时的操作而言不重要。

[0533] 图8(c)描绘了这两种系统作为燃料电池的性能。如可看到的, $\text{Pt}/\text{碳黑}$ (阴极)- $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{碳黑}$ (阳极)电池显示了高度表征燃料电池行为的线性扫掠电压图,其中在约 0.87V 生成 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。作为对比, $\text{Pt}/\text{碳黑}$ (阴极)- $\text{NiCo}_2\text{O}_4/(\text{阳极})$ 电池没有显示任何燃料电池活动。

[0534] 因而,具有碳黑上的 Pt (HER催化材料)和 NiCo_2O_4 (OER催化材料)的电池作为电解器在 80°C 下在2.5小时之后在 1.25V 处达到 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。这等效于相对于氢气的较高加热值(HHV)的效率为 118% 。

[0535] 具有碳黑上的 Pt (HER催化材料)和 $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{碳黑}$ (OER催化材料)的电池在 80°C 充当一体化再生氢氧燃料电池-电解器。在燃料电池模式中,它在 0.87V 生成 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,这等效于相对于氢气的较低加热值LHV的 74.4% 能效。在电解器模式中,它在工作2.5小时后在 1.27V 消耗 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,这等效于相对于氢气的较低加热值LHV的 92.1% 效率(或相对于较高加热值HHV的 116.5% 效率)。电池的总体往返效率是 68.5% ,假定在燃料电池工作期间生成的热被用来在电解器工作期间维持电池的温度。

[0536] 电池的示例区分性特征

[0537] 就申请人所知,以上电池以一定裕度构成迄今开发的电解器中的最高效水电解器和一体化再生燃料电池。

[0538] 如申请人于2016年12月14日提交的题为“Methods of improving the efficiency of gas-liquid electrochemical cells(改进气体-液体电化学电池的效率的方法)”的同时国际专利申请(其通过援引纳入于此)中描述的,尽管电极之间缺少任何种

类的隔膜或离子交换膜,本公开实施例的电池还以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 产生直接离堆的格外纯净的气体(通常 $>99.9\%$ 纯度氢气和 $>99.1\%$ 纯度氧气)。当今的最佳替换电池(即,PEM电解器)被设计成以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 生成基本上较不纯净的离堆气体($<99.5\%$ 纯度氢气和 $<98.0\%$ 纯度氧气)。

[0539] 以上电池的空前能效因此可被归因于以下各项的组合效果:

[0540] (i) 归因于阳极和阴极中的每一者处没有气泡或基本上没有气泡,避免电解期间这些电极处的气泡过电势的能量惩罚,

[0541] (ii) 在无气泡或基本上无气泡条件下在无需电极间隔膜的情况下经优化的操作性质,包括 80°C 处 6M KOH 电解质的极高离子导电性(即,高‘电解质因子’EF、低‘功率密度因子’PF以及低‘交叉流动’CO的效果,以及

[0542] (iii) 催化材料的固有效率。

[0543] 具有催化剂的电池:Pt/碳黑(阴极)——Pt/碳黑(阳极)

[0544] 给定阳极上的碳损坏在低于 1.37V 的电池电压处看起来没有很大,在阳极和阴极两者上具有碳黑上的Pt的电池的性能也被测试。即,在对称电池设置中,上述阴极催化剂配方也被用在阳极。

[0545] 当在没有任何温度控制的情况下工作时,以室温开始,电池电压从实验开始的 $<1.6\text{V}$ 升至1小时后的约 1.75V 。在该时间期间,电压显示处持续升高,与归因于阳极碳黑的损坏的阳极催化剂的主动降级相一致。显然,在这些电压处,电池没有产生稳定且可靠的性能。图9(a)描绘了在实验期间电池的电压分布曲线。

[0546] 然而,在 80°C 的恒定温度处,没有温度受控的水浴(图9(b))的热隔离或搅动,电池电压随着浸入其中的温度受控的水浴的激进冷却而进入 $1.35\text{--}1.40\text{V}$ 区域。在 1.35V 左右,水浴的温度控制器开启加热以尝试阻止温度下降。外部施加的加热的效果是将测得的电压移动得更低。然而,一旦外部加热被关断,电池造成的温度下降再次开始,从而使得加热器控制器重复开启,并且逐渐激进地尝试稳定水的温度。在图9(b)中在 $25\text{--}100$ 分钟时段看到的逐渐剧烈的波动反映了(变冷)电化学电池和(加热)温度控制器之间的相互影响。

[0547] 为了获得更稳定的数据,以上实验随后在 80°C 在相同水浴中重复,但此时,水浴被剧烈搅动以确保快速温度平衡且还通过将它卷绕在棉絮层中来使水浴热隔离。来自这一实验的电压迹线在图9(c)中描绘。如可看到的,对于前3小时,在约 1.3V 处获得更稳定的迹线;此后对于直至7小时,电压稳定在 $1.32\text{--}1.33\text{V}$ 。加热器控制器提供的热几乎在整个时段期间持续。

[0548] 以上电池的其他示例区分性特征:

[0549] 以上示例示范了超出已描述的那些的若干独特特征。首先,各示例示范了以上描述的催化剂1150在施加到至少一个电极时在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度和 80°C 温度、在至少 1.35V 工作电压(其低于反应的热中性电压(在 80°C 是 1.47V))的标准工作条件下促进水电解反应。结果,电化学电池从其周围环境吸收热量并变冷。为了维持其温度,需要由加热器控制器施加电阻加热。因而,热从加热器或加热元件被施加到吸热电化学反应。加热元件可以是电池本身或电池的一部分(例如,在电池以约 $48\text{mA}/\text{cm}^2$ 工作时,其工作电压是热中性电压,从而指示电池本身维持工作温度)。就申请人所知,这是被示为足以使用有用的电流密度在低于反应的热中性电压的工作电压处在许多小时(例如,超过1小时、超过2小时、超过4小时、或者超过6小时)期间支撑催化水电解的催化剂(或更具体而言电催化剂)的第一示例。

即,催化剂以低于水电解的热中性电压的工作电压来催化水电解。催化剂在所施加的电流密度下吸收热量。

[0550] 其次,应当注意,加热器控制器(或电池本身作为加热器)只施加与维持电池的工作温度所需的热一样多的热。加热器控制器可以控制从加热器或加热元件(这可包括电化学电池或该电池的充当加热器或加热元件的一个或多个组件)施加到吸热化学反应的热量的量。为了高效地管理这一点,热隔离(例如,热隔离棉絮)被放置或卷绕在电池周围。如果热隔离阻挡了电池与周围环境的所有净热交换(即,如果它阻挡了电池的所有热辐射),则电池将实际上以100%能效来工作。事实上,一些热损失通过热隔离发生,并且电池的总能效因这一损失的热而降低。换言之,从卷绕该电池的热隔离棉絮辐射出热越少,电池将越接近100%能效。即,电化学电池的总能效部分地由其热隔离的效率来确定。

[0551] 第三值得注意的特征在于该电池不需要主动冷却(例如,通过冷却系统),即不需要冷却系统。热隔离通过主动、电引发的电阻加热而非通过主动冷却来发生。这与水电解器的通常情形形成对比。在并非优选类型的常规水电解器中,电引发的电阻加热是不合乎需要且不想要的,因为该附加的热必须被移除并且这具有与其关联的能量惩罚。然而,在本公开情形中,电引发的电阻加热是合需的,并且事实上是维持电池的电化学性能所需要的。

[0552] 第四,在这一示例中,该系统的附带冷却(通过辐射透过热隔离,例如热隔离棉絮包裹)是不想要的,因为它导致性能的不稳定性和电池的总能效的下降。的确,出于这一原因,电池必须被包裹在热隔离棉絮层中。这同样与水电解器的通常情形形成对比。在常规水电解器中,附带的冷却是高度合乎需要的,因为问题是热过多且附带冷却帮助减轻该问题。

[0553] 因而,常规水电解电池中的所有通常能量和热管理问题在本公开实施例中不适用。电池的热和能量管理通过加热(而非冷却)来发生,并且可发生的任何附带冷却(例如,风冷)不是有利的,而是有害的且要被避免。电池的总能效随后是它可被加热并维持在其工作温度的效率的函数。

[0554] 各示例实施例的关键区分性特征在于以上问题的反转:(i)比常规电池中更容易管理,(ii)比常规电池中管理起来更便宜,以及(iii)最关键的是,基本上更可能达到较高总能效。

[0555] 这些示例还示出了电化学电池和用于操作电化学电池的方法,其中电化学电池包括气体生成电极、反电极,以及其中气体生成电极和反电极由电解质分隔开。还提供了一个或多个空体积,在这一情形中,在电极之处或附近。该方法包括至少向气体生成电极供应电流,并且作为吸热化学反应的结果在气体生成电极处产生气体(H_2 or O_2)。该气体由一个或多个空体积接纳。

[0556] 示例4:低于热中性电势来促进水电解的优选催化剂和催化材料

[0557] 在氧气电极催化剂在与相同氢气电极催化剂类似的条件下,即10%Pt/碳黑($0.72g Pt/m^2$),检查其他催化剂系统的范围。表2概括了对于它们中的最具活性的所选示例获得的数据。

[0558]

氧气电极催化剂 (50%重量的 PTFE) (全部具有氢气电极催化剂 = 10% Pt/碳黑; 0.72 g Pt/m ²)	在电解器模式中在工作 2-3 小时后 10 mA/cm ² 处 的电压
尖晶石 NiCo ₂ O ₄ (427 g/m ²)	1.25 V
尖晶石 NiCo ₂ O ₄ (328 g/m ²) /碳黑(57 g /m ²)	1.27 V
10% Pt/碳黑 (0.72 g Pt/m ²)	1.33 V
钙钛矿 La _{0.8} Sr _{0.2} MnO ₃ (217 g/m ²)	1.38 V
IrO ₂ (209 g/m ²)	1.43 V
钙钛矿 La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ (152 g/m ²)	1.46 V
MoS ₂ (356 g/m ²)	1.46 V
钙钛矿 Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃ (496 g/m ²)	1.48 V

[0559] 表2:对于各种氧气电极催化剂,在与包括10%Pt/碳黑(0.72g Pt/m²)的氢气电极催化剂配对时,电解器模式中在工作2-3小时后10mA/cm² 80℃处的电压

[0560] 如可从表2看到的,数种催化剂在本公开实施例的电池中在80℃工作温度处产生低于热中性电压的性能,从而确认能效与电池的无气泡或基本无气泡性质、电极间隔膜或离子交换膜的缺失、以及‘电解质因子’ EF、‘功率密度因子’ PF和‘交叉流动’ CO的合适条件的使用相关。

[0561] 在氢气电极催化剂和氧气电极催化剂中的两者或任一者包括以下优选催化材料中的一者或多者或其组合时,优选催化剂具有效用:

[0562] (i) 贵金属(独立的或受支撑的),包括但不限于铂黑、由碳材料支撑的Pt(例如,碳黑上的Pt)、碳材料上的Pt/Pd(例如,碳黑上的Pt/Pd)、IrO₂、以及RuO₂;

[0563] (ii) 镍,包括但不限于:(a) 纳米颗粒镍,(b) 海绵镍(例如,雷尼镍)以及(c) 镍泡沫;

[0564] (iii) 镍合金,包括但不限于NiMo、NiFe、NiAl、NiCo、NiCoMo;

[0565] (iv) 镍氧化物、氢氧化物、羟化物及其组合,而非限制;

[0566] (v) 尖晶石,包括但不限于NiCo₂O₄、Co₃O₄以及LiCo₂O₄;

[0567] (vi) 钙钛矿,包括但不限于La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃以及Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃;

[0568] (vii) 铁以及铁化合物,包括但不限于纳米颗粒铁粉等;

[0569] (viii) 钼化合物,包括但不限于MoS₂;

[0570] (ix) 钴以及钴化合物,包括但不限于纳米颗粒钴粉等;以及

[0571] (x) 锰以及锰化合物,包括但不限于纳米颗粒锰粉等.

[0572] 示例5:电化学电池的高效热管理

[0573] 本领域技术人员将理解,本文描述的示例实施例电化学电池在优化能效和性能方面呈现出新挑战。常规电化学电池(而非优选实施例)(诸如商用水电解电池)存在的对于发出和辐射尽可能多的所生成的过量热的焦点由节省伦理来替换,其中过量热被认为是应当在电化学电池内或由电化学电池节省、管理和/或利用的有价值的物品。

[0574] 在本公开实施例的电化学电池内电生成热的方式因此变成重要问题,电化学电池的热隔离的效率也一样,例如在放置在电化学电池的周围或附近时。

[0575] 在本公开电化学电池中调节热生成和损耗的一种方法是:

[0576] (1) 确定可被施加到电化学电池的最合理热隔离;

[0577] (2) 设计电化学电池,以便其与电解质接触的电流承载组件只生成与供应化学反应以及维持工作温度所需的一样多的热(给定存在热隔离)。

[0578] 即,一种办法是设计电化学电池及其热隔离,使得电化学电池在例行工作期间生成的热至少在某种程度上匹配反应所消耗的热加上通过热隔离辐射到周围环境的热损耗。

[0579] 所有这些特征可被容易地且准确地建模,意味着合理地设计电化学电池以达到可能的最大合理能效变得可能。

[0580] 图10解说了(a)螺旋卷绕和(b)串联(例如,堆叠)电池形式的示例电化学电池。存在可被用在此类电化学电池中的终端汇流条的各种可能配置。图11解说了用于图10(b)中解说的串联电池的汇流条的示例设计。

[0581] 这些类型的电化学电池可被容纳在液体电解质在其中循环的密封管状室中。热隔离的类型对于管道或圆柱型热水器而言是已知的。含50°C水的管道居民热水器的最大热损耗的澳大利亚标准是93.6kJ/kg水/24小时。针对此类热水器制造的热隔离是容易获得且不贵的,并且它们的热隔离属性也具有很好特性。此类热隔离还适于隔离本公开示例电化学电池。示例热隔离可包括玻璃纤维、石棉、纤维素、聚氨酯泡沫、聚苯乙烯(EPS)、硅酸钙、海绵玻璃、橡胶泡沫、酚醛泡沫、聚异氰脲酸酯(或即polyiso)、蛭石、棉絮、或其组合。

[0582] 以50°C工作的水电解电池具有1.48V热中性电压,同时与分解水所需的电能和热能相对应的电压分别是1.21V和0.27V。

[0583] 如果本文描述的电化学电池因此被用作水电解器,并且电化学电池及其管道状外壳被包裹在例如澳大利亚热水器中使用的类型的热隔离中,则在电化学电池被维持在50°C时将辐射透过热隔离的热的量可被计算得到。

[0584] 如果此类电池包含66kg水电解质,则此类电池一天内将辐射穿过其热隔离:

[0585] $66(\text{kg}) \times 93.6(\text{kJ}/\text{kg} \cdot \text{天}) = 6178\text{kJ}/\text{天}$,

[0586] 这等效于每天浪费辐射能量1720Wh或1.72kWh。

[0587] 如果电池的工作电流密度是10mA/cm²且每一阳极和阴极的大小是2m长x 0.3m宽=0.6m²,则该堆中的每一电池将消耗总电流:

[0588] $10(\text{mA}/\text{cm}^2) \times 10000(\text{cm}^2/\text{m}^2) \times 0.001(\text{A}/\text{mA}) \times 0.6\text{m}^2 = 60\text{A}$

[0589] 给定60A每电池每天将生成约0.054kg氢气并且该堆中有20个电池,整个串联电池每天将生成总共1.08kg氢气。

[0590] 以热中性电压生成1kg氢气需要的最小理论能量是39kWh(等效于1.48V),其在50°C包括32kWh(1.21V)电能和7kWh(0.27V)热能。因而,为生成1.08kg氢气,该电池一天所需的最小理论能量将是:

[0591] $1.08 \times 39 = 42.12 \text{ kWh}$, 其中:

[0592] $1.21/1.48 \times 42.12 = 34.44 \text{ kWh}$ 将是电能, 且

[0593] $0.27/1.48 \times 42.12 = 7.68 \text{ kWh}$ 将是热能。

[0594] 该电池每天所需的总能量 (包括将辐射透过热隔离的热) 因此将是:

42.12 (kWh)	+	1.72 (kWh)	=	<u>43.84 kWh</u>
反应所需能量		辐射浪费能量		所需总能量

[0596] 在这一总能量中,

[0597] 34.44 kWh 将是所需电能, 且

[0598] 9.40 kWh 将是所需热能。

[0599] 最优电化学电池可被设计成当以 10 mA/cm^2 电流密度工作时在一天期间提供这一能量混合。

[0600] 催化剂在所施加的电流密度下产生热量。如果电池中使用的催化剂能够在 1.42 V 在 50°C 处生成所需电流密度 10 mA/cm^2 , 则这一所施加的工作电压将包括 1.21 V 电能和 0.21 V 热能。换言之, 在所施加的电流密度 10 mA/cm^2 , 仅催化剂一天期间就将生成:

[0601] $1.21/1.48 \times 42.12 = 34.44 \text{ kWh}$ 电能

[0602] (=100% 所需电能)

[0603] 以及

[0604] $0.21/1.48 \times 42.12 = 5.98 \text{ kWh}$ 热能

[0605] (=60% 所需热能)

[0606] 因此, 为了达到最优总体效率, 电化学电池中的其他电组件将必须被设计成在 10 mA/cm^2 处每天提供以下量的热能:

9.40 kWh	-	5.98 kWh	=	3.42 Wh
所需热		催化剂产生的热		所需额外热能

[0608] 这等效于如下电阻加热能力:

[0609] $3.42 \text{ kWh/天} / 24 \text{ 小时/天} = 0.143 \text{ kW} = 143 \text{ W}$

[0610] 换言之, 电化学电池中的其他电组件将理想地被设计成当以 10 mA/cm^2 工作时, 总共辐射 143 W 的热。

[0611] 电化学电池中的这些其他电组件随后还将体验到电池中的如下累加电压降:

[0612]
$$\left(\frac{3.42 \text{ kWh/天}}{1.08 \text{ kg H}_2/\text{天}} \right) \times \left(\frac{0.27 \text{ V} \times 1 \text{ kg H}_2/\text{天}}{7 \text{ kWh}} \right) = 0.12 \text{ V}$$

[0613] 换言之: 电化学电池应被设计成使得在 $1.42 \text{ V} + 0.12 \text{ V} = 1.54 \text{ V}$ 的总工作电压被施加到它时, 该电化学电池产生 10 mA/cm^2 电流密度。在该总工作电压中, 1.42 V 应当花费在催化剂上, 而其他 0.12 V 累加花费在与电解质接触的所有其他电组件上。这些其他组件随后也将生成所需的 143 W 电阻加热。

[0614] 此类电池将提供 (该反应以及透过热隔离的辐射) 所需的热与电化学电池提供的热之间的最佳合理平衡。该电化学电池的总能效则将是:

[0615] $1.48 \text{ V} / 1.54 \text{ V} \times 100 = 96\%$ 电效率和能效。

[0616] 这显著优于当前在市场上可购得的水电解器的“堆”效率。

[0617] 示例6:热管理系统的实际实现

[0618] 形成了对以上设计参数的理解之后,现在可能合理地设计更高效的电化学电池。这可以通过对电化学电池进行建模、随后通过经验测试来迭代地接近最理想布置来完成。

[0619] 电化学电池中每一电组件(诸如例如汇流条)所生成的电阻和热可使用本领域已知的标准方程来计算得到。这些计算通常采用导电材料的电阻率(在感兴趣电流下已针对温度进行校正并应用于导体的截面积)。

[0620] 因而,例如,图11中描绘的汇流条2000所生成的热已被计算。该计算在图12中示出。此类建模计算还允许改变电部件的尺寸。

[0621] 所有电组件所产生的(如此计算得到的)热随后可被求和,以确定它们是否累加地生成所需电阻加热的量,对于以上示例是143W。(将理解,仅与电解质接触的组件所生成的热应被求和)。如果没有,则组件尺寸可被调整直至它们生成了所需电阻加热的量。

[0622] 图13示出了建模数据,其概括了图11中描绘的示例串联电池中的所有电组件的热贡献。总体效率已被计算并在块R13中示出。如可看到的,对汇流条和其他电组件使用特定导电材料以及尺寸并以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 来运行电池,只生成120W热,忽略催化剂和无功能组件所产生的热。这明显是过少的热。尽管此类电池将显示出非常高的电效率97.9%(参见块G29),它将变冷并且不能在延长时间段期间维持该反应。

[0623] 存在用于处理此类不测事件的若干选项,包括如下各项:

[0624] (1) 在系统中包括单独的电阻加热器,

[0625] (2) 重新设计各组件以使得它们在指定电流密度处产生更多热,

[0626] (3) 以更高电流密度来操作电池,从而导致较高的工作温度,和/或

[0627] (4) 按增加所产生的热的波形来施加电流。

[0628] 用于平衡所产生的热与所消耗的热的选项

[0629] 选项1:在电池中包括单独的电阻加热元件

[0630] 校正以上情形的最简单选项将是包括在以上示例中描述的类型的热控制器元件来更改电池的电路。热控制器元件将被设置成通过电阻加热(例如,发热电阻器或发热可变电阻器)来供应所需额外热量。热控制器元件也可在与带温度计的反馈环路中改变所产生的电阻加热的量,以从而将电池维持在其工作温度处。这一办法的问题是它消耗额外电能,从而降低电池的总体能效。更好的办法将是使用电池本身作为加热器,现在将描述这一点。

[0631] 选项2:重新设计提供电阻加热的各组件

[0632] 更基础选项是重新设计生成热的电组件。这一方面的示例是图11中的汇流条2000。汇流条2000在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 和 50°C 所生成的热可通过例如降低该环的截面积来增加。此类降低将增加该环的电阻,从而造成更多热。这一类型的增量变化可被应用于电组件中的一者或多者,直至在工作条件下生成的累加热达到所需,对于以上示例场景是143W(忽略由催化剂和无功能组件所生成的热)。此类修改可通过使用图12-13中的建模办法来容易地作出。尽管此类办法是可行的,但它的确需要准确建模,并且潜在地需要重新工程设计。接下来将描述可称为“热自调节”的更简单办法。

[0633] 选项3:(迭代地)调整/优化所施加的电流(密度),这可使得电池的工作温度改变成更合适的水平(“热自调节”)

[0634] 为了解说这一选项,考虑图14,其示出了与图13相同的建模数据,但以 $10.85\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度计算得到。如可看到的,在这一电流密度处,所生成的总热(忽略催化剂和无功能组件产生的热)被计算为143W,这匹配最初被确定为所需的量。

[0635] 然而,应当注意,将系统移至所施加的电流密度 $10.85\text{mA}/\text{cm}^2$ 还将增加电池的工作电压,具有改变所需的电能和热能的理论崩溃并潜在地生成过量热的效果。这将使得电池将自身加热至较高工作温度。因为用于水电解的电池电压一般随温度升高而降低,所以电池将继续加热自身,直至所施加的电流密度所造成的电压下降到接近热中性电压、在热中性电压左右或低于热中性电压。此时,温度将稳定且停止升高。电池随后将“找到”其自己在新条件下的最优工作温度——即,电池将参与“热自调节”。假定该电池可经受新工作温度而没有受损或损坏,这一办法提供对电池所生成的热与该反应所需的热进行平衡的最佳且最简单方法之一。

[0636] 利用由PTFE支持的延展PTFE膜(ePTFE)、6M KOH以及30巴工作压力的本公开实施例的电池能够以大于 150°C 的温度来工作。这是因为由PTFE支持的ePTFE在最高 300°C 处是稳定的,而在30巴压力下6M KOH保持为液体并且在 $>150^\circ\text{C}$ 处不沸腾。作为对比,常规碱性电解器不能以高于 110°C 来工作,因为在该温度处,它们的隔膜(分隔件)(通常是Zirfon Per1™)不可挽回地由6M KOH电解质在化学上降级。常规PEM电解器也不能以高于 110°C 操作,因为在这些温度处它们的PEM膜降级并且不可挽回地损坏。经受非常高工作温度而没有受损或损坏的能力提供了本示例实施例水电解电池相对于现有常规水电解器的重要优点,因为它允许它们利用上述类型的“热自调节”。

[0637] “热自调节”背后的原理如下:随着电池的温度升高,其电池电压附随地在固定电流密度处下降。在施加较高电流密度时,电池电压初始地增加,从而造成生成过量热。如果该热被保持在电池内,这使得电池温度升高,进而造成电池电压下降。电池的温度将继续升高,直至电池电压下降到热中性电压之处或附近(取决于所施加的热隔离的质量以及透过热隔离而损失的热的比例)。此时,电池温度将稳定并停止升高,因为电池将停止生成过量热。它还将不下降,意味着新工作温度将被确立。在整个过程期间以及此后,在新工作温度处,电池将以接近热隔离将允许的能效的100%来工作。

[0638] 应当注意,在新工作温度处,所需电能和热能的理论崩溃也将改变。在所施加的电流密度 $10.85\text{mA}/\text{cm}^2$ 处,该系统可不需要图14中产生的143W。即,可能需要进一步迭代来对该新情形进行准确地建模。这些将涉及在新工作温度处所需的电能和热能的重新计算,此后调整电流密度,直至获得理论所需电能和热能与电池产生的计算得到的此类能量之间的良好匹配。

[0639] “热自调节”的危险在于,过多电流密度可被施加,使得电池电压不能落到所允许的温度范围内的理论电势。在该情形中,电池将过热,从而使得它受损或损坏。出于这一原因,在参与示例电池的“热自调节”之前,对该系统准确建模和实验测试可以是重要的。

[0640] 对于在实践中电化学电池的例行操作,因此迭代地改变并控制电流密度以由此针对可能的过热以及针对理论和实际之间的变化进行调整可以是必要和方便的。在其中必须将电化学电池维持在恒定或接近恒定工作温度处是必要的情形中,这也可以是必需的。即,所施加的电流密度可被改变,以将电化学电池维持在合适的工作温度之处或左右。可以施加以此方式执行该系统的热管理的电源的自动反馈控制。此类自动过程应当允许该系统所

需能量与供应给它的能量的几乎完美或至少最佳可能匹配。此类自动化系统应当能够主动且自动地将该系统维持在接近所使用的热隔离所准许的100%能效。

[0641] 选项4:按波形来施加电流

[0642] 应当注意的最后选项基于以下事实:图12-13中描绘的用于加热的计算在将施加恒定电流密度的假定下计算。然而,通过按波形而非按恒定方式来供应或施加电流密度,加热的量可被增加。即,电流密度可被施加作为按波形的非恒定值。

[0643] 例如,代替恒定地供应或施加 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,可施加 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 达1s,此后施加 $0\text{mA}/\text{cm}^2$ 达另1s,无限重复。在此类情形中,总体电流密度将仍然是平均 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,且平均电流将仍然是60A。然而,电阻加热随所施加电流的平方增加;它没有线性地增加。在施加 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的时段期间,电阻加热因此将显著大于 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电阻加热的双倍。因此,平均电阻加热将大于恒定 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0644] 优化所产生的电阻加热的本领域已知的各种波形是可用的。例如,电流的方波波形可以按各种时间间隔来施加以从而递送所需加热。其他示例包括周期波形、阶跃波形、或正弦波形。

[0645] 示例7:使用没有在环境温度下以低于热中性电压有用地工作的催化剂的热管理

[0646] 应当注意,本实施例还被应用于其中所使用的催化剂没有在环境温度下以低于热中性电压产生显著或有用电流的电化学电池。

[0647] 例如,考虑最后示例的串联电池。该电池以 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度工作,具有60A总电流,在该堆中有20个电池。该电池每天透过其热隔离辐射1.72kWh能量。该电池进一步每天生成1.08kg氢气,意味着它需要被供应:

$$\begin{array}{rclcl}
 42.12 \text{ (kWh)} & + & 1.72 \text{ (kWh)} & = & \underline{43.84 \text{ kWh}} \\
 \text{[0648] 反应所需能量} & & \text{辐射浪费能量} & & \text{所需总能量}
 \end{array}$$

[0649] 在这一总能量中,

[0650] 34.44kWh将是所需电能,且

[0651] 9.40kWh将是所需热能。

[0652] 然而,现在,考虑电化学电池中使用的催化剂只能够在1.52V(而非如先前示例中在1.42V)在 50°C 生成所需电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 。

[0653] 要注意的第一点是,1.52V超过热中性电压1.48V,使得催化剂没有在低于热中性电压处产生显著或有用电流。

[0654] 其次,这一1.52V将包括1.21V电能和0.31V热能。换言之,在所施加的电流密度 $10\text{mA}/\text{cm}^2$,仅催化剂一天期间就将生成:

$$[0655] \quad 1.21/1.48 \times 42.12 = \underline{34.44\text{kWh}} \text{ 电能}$$

$$[0656] \quad \quad \quad (=100\% \text{ 所需电能})$$

[0657] 以及

$$[0658] \quad 0.31/1.48 \times 42.12 = \underline{8.82\text{kWh}} \text{ 热能}$$

$$[0659] \quad \quad \quad (=94\% \text{ 所需热能})$$

[0660] 相应地,为了达到最优总体效率,电池中的其他电组件将必须被设计成在 $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 每天提供以下量的热能:

[0661]

$$9.40 \text{ kWh} - 8.82 \text{ kWh} = 0.58 \text{ kWh}$$

所需热 催化剂产生的热 所需的额外热能

[0662] 这等效于如下电阻加热:

$$[0663] \quad 0.58 \text{ kWh/天} / 24 \text{ 小时/天} = 0.024 \text{ kW} = 24 \text{ W}$$

[0664] 换言之, 电化学电池中的其他电组件将理想地被设计成当以 10 mA/cm^2 工作时, 总共辐射 24 W 的热。

[0665] 明显地, 对于不同催化剂, 电池生成过多热。如在先前示例中, 存在将所产生的热与所需的热相匹配的若干办法。这些办法包括:

[0666] (1) 重新设计各组件以使得它们在指定电流密度处产生更少热,

[0667] (2) 以较低电流密度来操作电池, 或者

[0668] (3) 调整热隔离以使得所需热更大。

[0669] 用于平衡所产生的热与所消耗的热选项

[0670] 选项1: 重新设计提供电阻加热的各组件

[0671] 基础选项是重新设计生成热的电组件。这一方面的示例是图11中的汇流条2000。汇流条2000在 10 mA/cm^2 和 50°C 所生成的热可通过例如增加该环的截面积来降低。此类增加将降低该环的电阻, 从而造成更少热。这一类型的增量变化可被应用于电组件中的一者或多者, 直至在工作条件下生成的累加热是 24 W 而非 67 W (忽略由催化剂和无功能组件所生成的热)。在使用图12-13中描绘的类型的模型时, 此类修改可被容易地作出。

[0672] 选项2: (迭代地) 调整/优化所施加的电流 (利用“热自调节”的原理)

[0673] 在这一选项中, 所施加的电流密度将被降低, 直至所生成的总热 (忽略催化剂和无功能组件产生的热) 被计算为 24 W , 这匹配最初被确定为所需的量。

[0674] 然而, 应当注意, 将该系统移至较低电流密度还将具有降低所施加的电压并由此改变所需电能和热能的理论崩溃的效果。即, 该电池可使用早先描述的“热自调节”的原理移至较低工作温度。假定该电池可经受新工作温度而没有受损或损坏, 这一办法提供对电池所生成的热与该反应所需的热进行平衡的最佳且最简单方法之一。然而, 在这一情形中, 电池将可能没有达到最高可能能效。

[0675] 在上述较低电流密度处, 该系统可能不需要 24 W 。即, 在建模中将需要进一步迭代, 涉及所需的电能和热能的重新计算, 此后调整电流密度, 直至获得理论所需电能和热能与电池产生的计算得到的此类能量之间的良好匹配。

[0676] 对于实践中电池的例行操作, 同样如此。改变 (例如, 迭代地改变) 并控制电流密度以由此针对理论和实际之间的变化进行调整并且还将电池维持在恒定工作温度可以是必要和方便的。

[0677] 这一示例指示, 对于本发明, 使用能够在环境温度在热中性电压之处或低于热中性电压产生合适电流的催化剂是优选而非必要的。本发明也可以使用在接近但非低于热中性电压的电压处产生显著或有用电流的催化剂来被应用。在这一情形中, 将电池的工作温度调整得更低以使输入到电池的热与电池所需的热相平衡可以是必要的。

[0678] 选项3: 调整热隔离以将所需的热与所产生的热进行平衡

[0679] 如果催化剂在 10 mA/cm^2 和 50°C 每天所产生的热是 8.82 kWh , 且在工作条件下电组

件所生成的累加热是67W(=1.61kWh),忽略催化剂和无功能组件所产生的热,则一种解决方案将是调整热隔离,使得所需的总能量是:

[0680]

$$\begin{array}{ccccccc} 34.44 \text{ kWh} & + & 8.82 \text{ kWh} & + & 1.61 \text{ kWh} & = & \underline{44.87 \text{ kWh}} \\ \text{所需电能} & & \text{催化剂所产生的热} & & \text{各组件所产生的热} & & \text{总能量} \end{array}$$

[0681] 这可通过如下改变每天透过热隔离辐射到周围环境的热来达成:

[0682]

$$\begin{array}{ccccccc} \underline{44.87 \text{ kWh}} & - & 42.14 \text{ kWh} & = & 2.72 \text{ kWh} \\ \text{总能量} & & \text{反应所需的能量} & & \text{辐射透过热隔离的能量} \end{array}$$

[0683] 这等效于2720Wh,其等效于每天9792kJ辐射能。如果此类达成包含66kg水性电解质,则热隔离必需被指定为:

$$[0684] \quad 9,792\text{kJ}/\text{天}/66\text{kg}=148.4\text{kJ}/\text{kg水}/24\text{小时}$$

[0685] 将明白,这一选项具有有限效用,在于它相对浪费能量。对于渐进地较不高效的催化剂,这一选项也将很快变得不可行,因为将需要主动冷却,除非催化剂能够指示在环境温度接近热中性电压来有用地操作。

[0686] 本领域技术人员将认识到,除了水电解的解说性示例之外,存在可使用本文描述的技术来促进和管理的大量吸热电化学反应。

[0687] 贯穿本说明书和所附权利要求书,除非上下文需要,否则词语“包括”以及变型(如“包含”或“含有”)将被理解为暗示包括所声称的整数或步骤、或者整数或步骤群,但不排除任何其他整数或步骤或者整数或步骤群。

[0688] 可任选的实施例还可被称为广泛包括本文引用或指示的各部分、元素、以及特征(独立地或全体地,以这些部分、元素或特征的两或更多者的任何或全部组合),并且其中本文中提到了在本发明所涉及的领域中具有已知等效物的特定整数,这样的已知等效物被认为包括在本文内(如同被单独地阐明一样)。

[0689] 虽然已详细描述了优选实施例,但应当理解,在不背离本发明的范围的情况下,许多修改、改变、替换、或更改对本领域技术人员而言将是明显的。

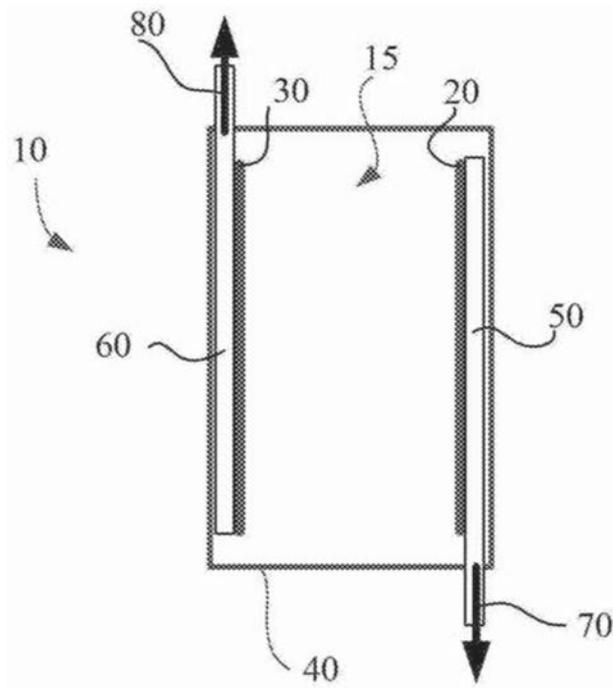
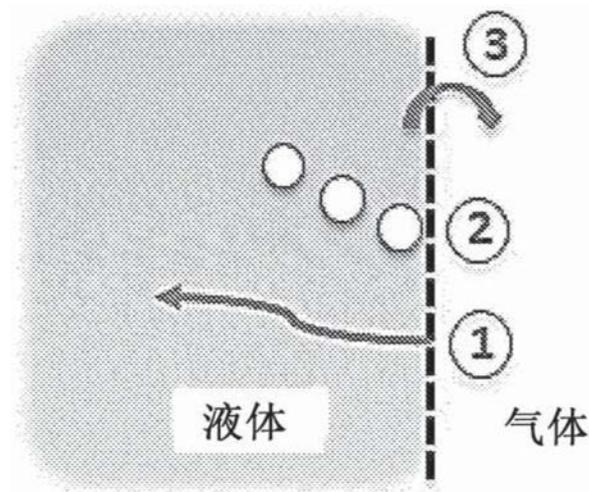


图1



液体-气体界面

图2

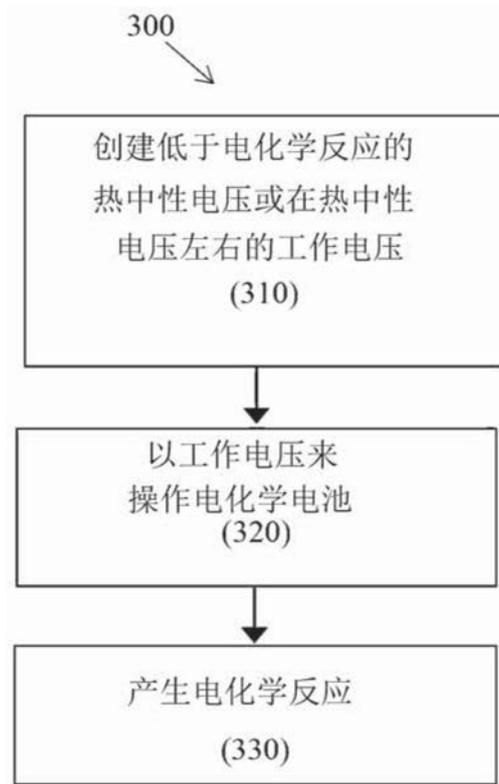


图3

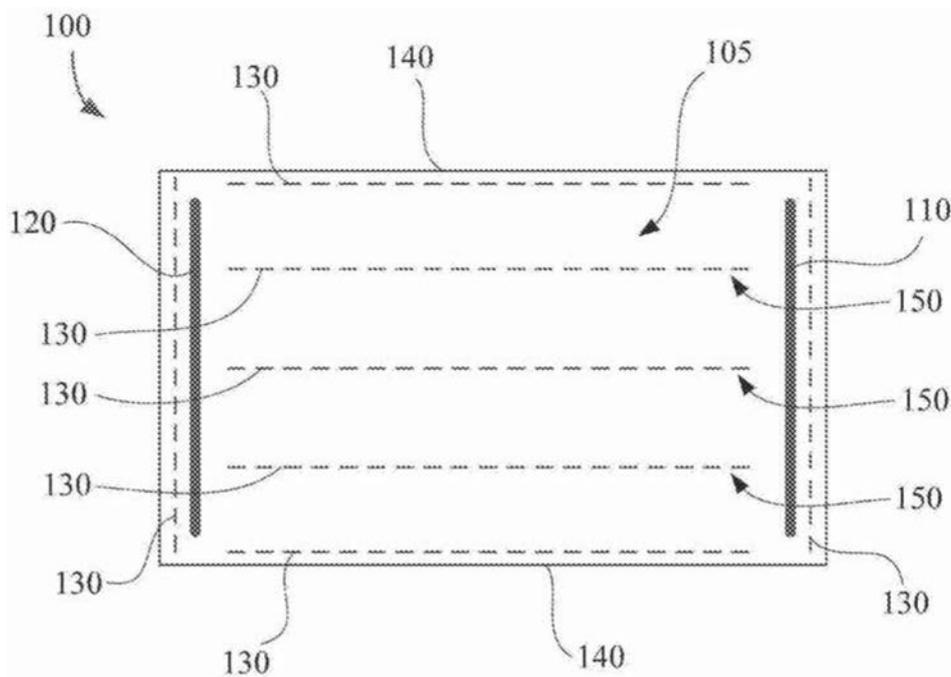


图4

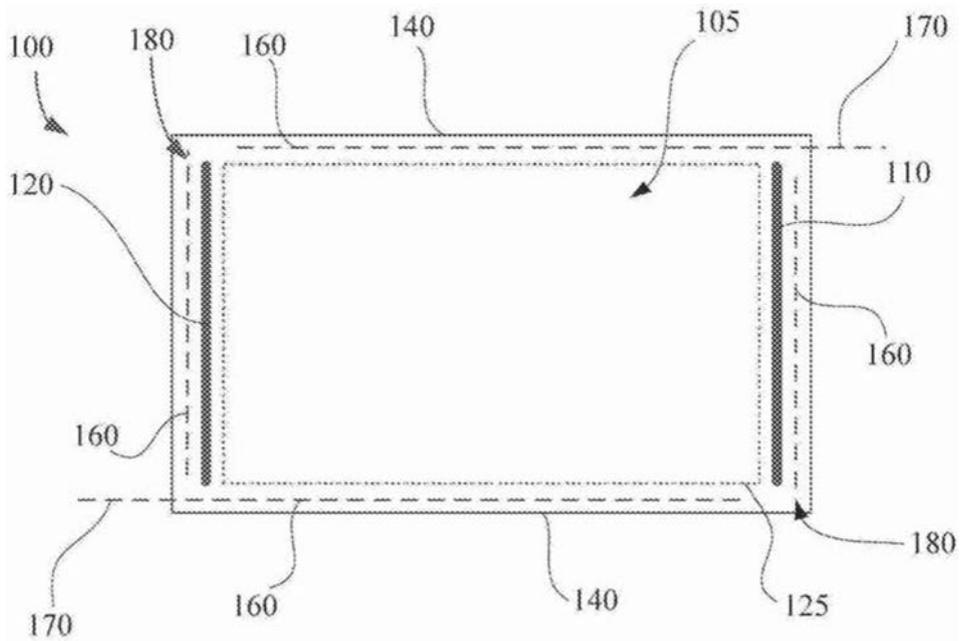


图5

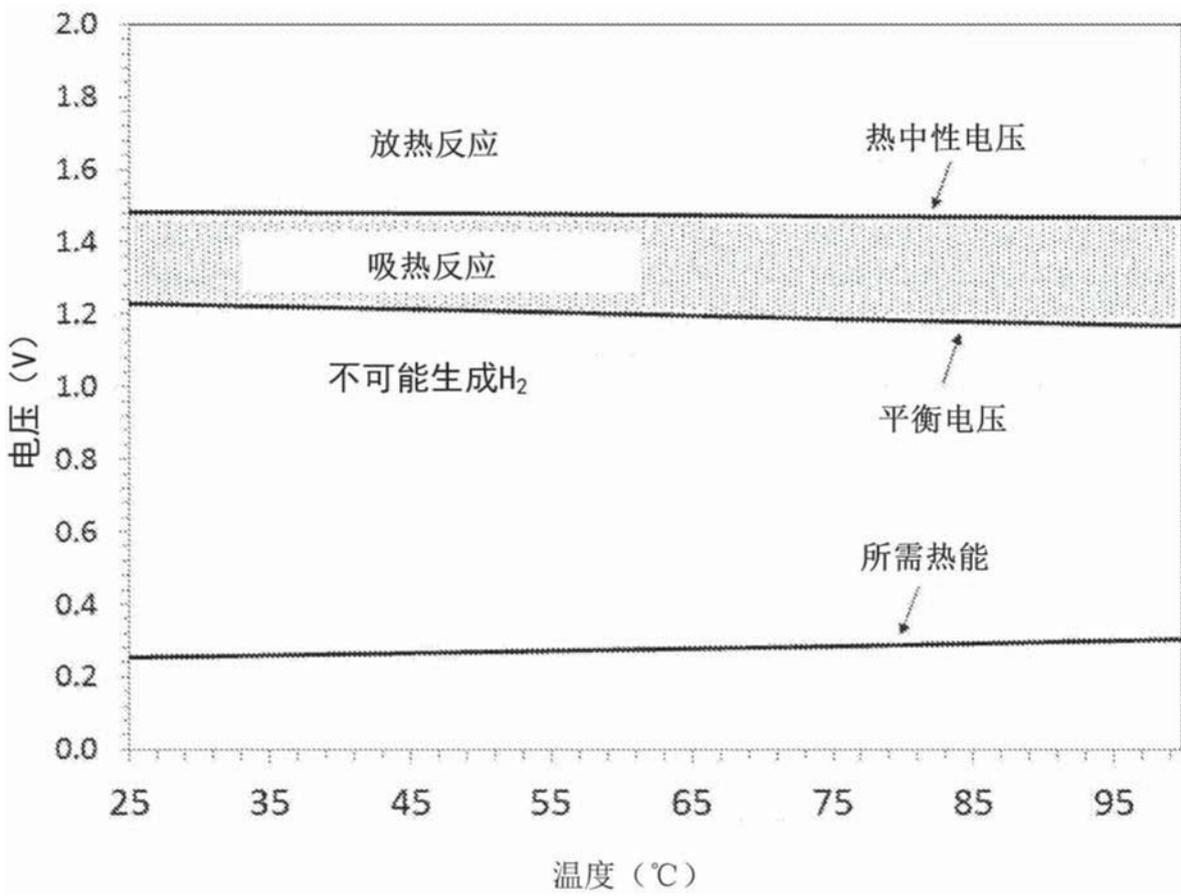


图6

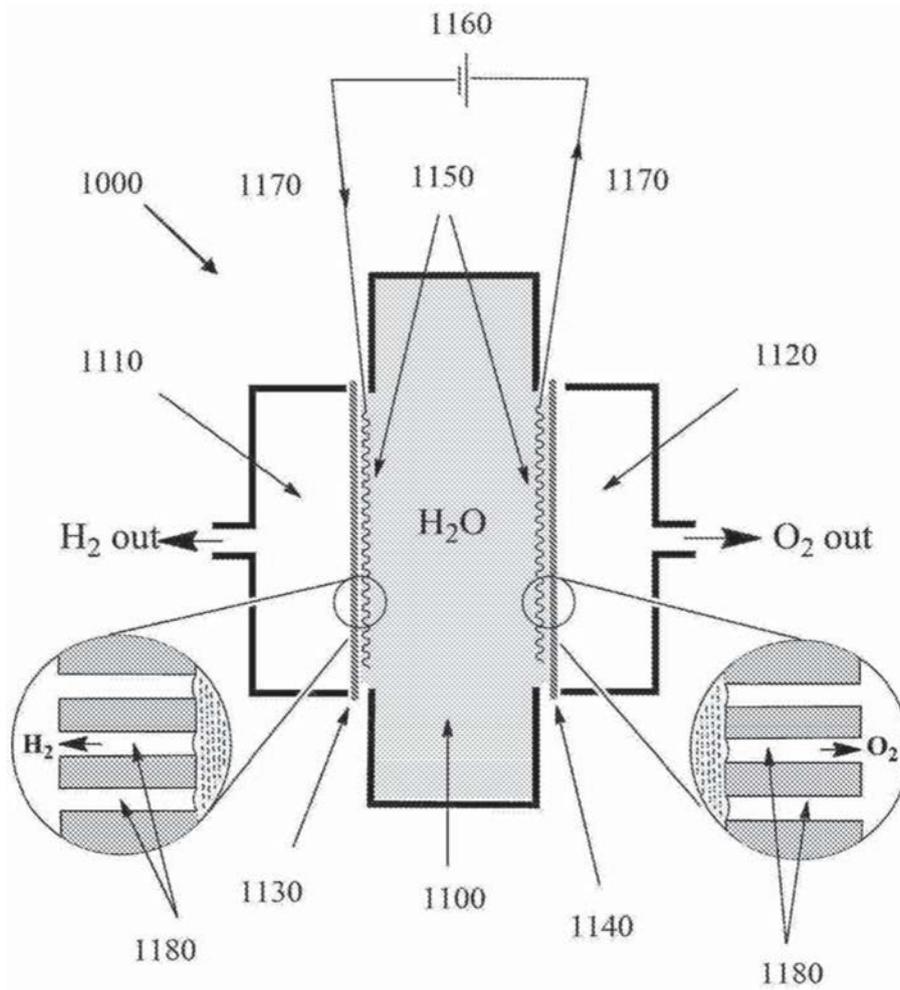
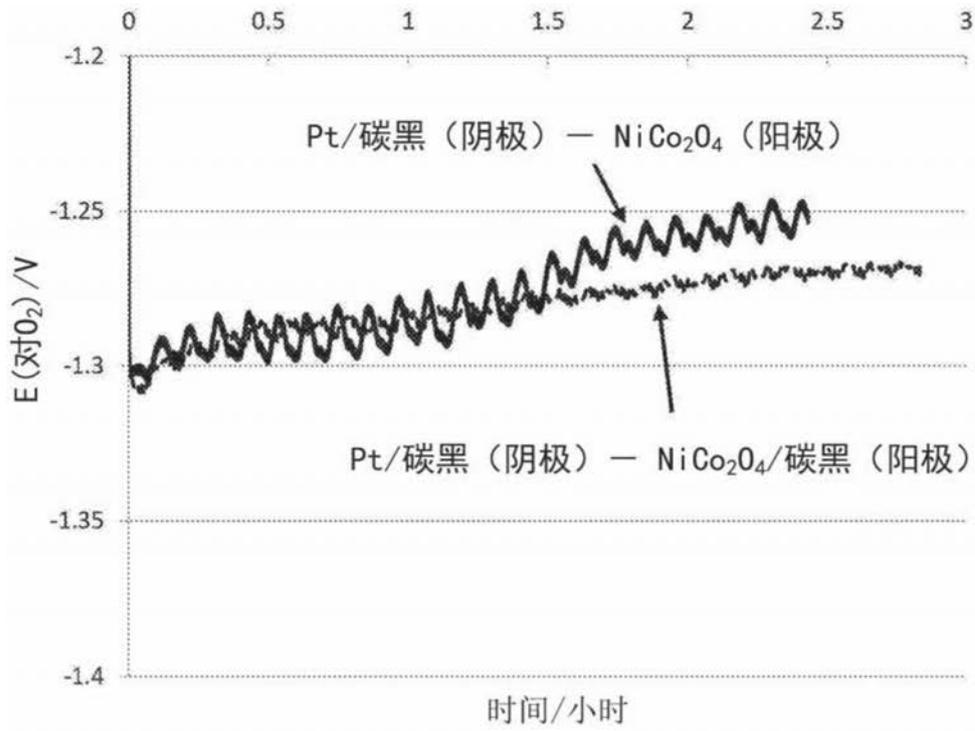
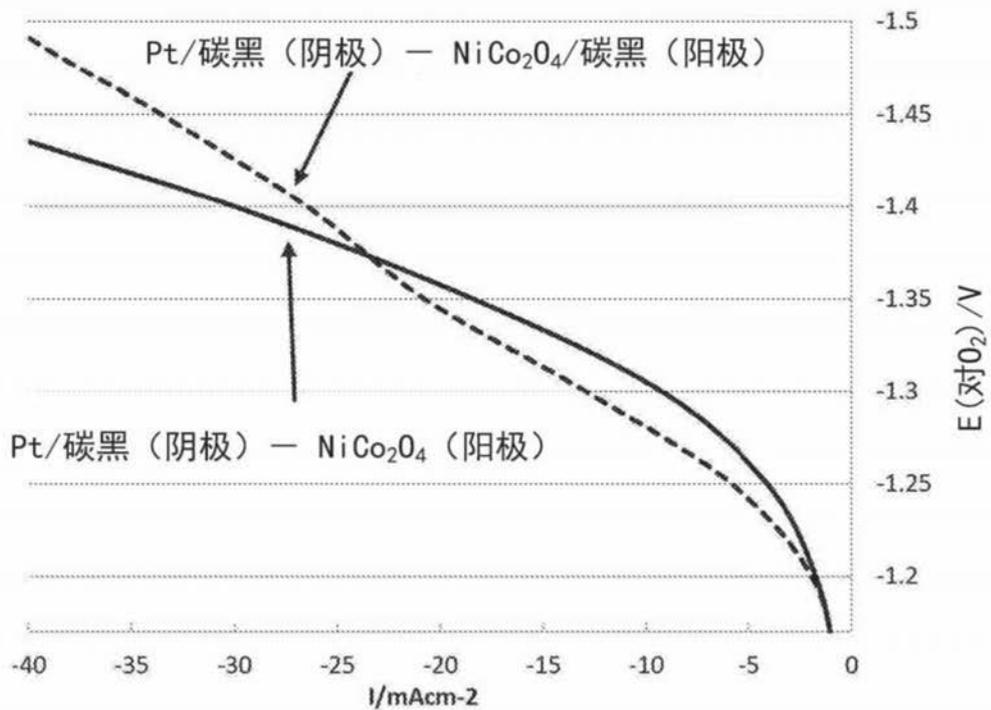


图7



(a)



(b)

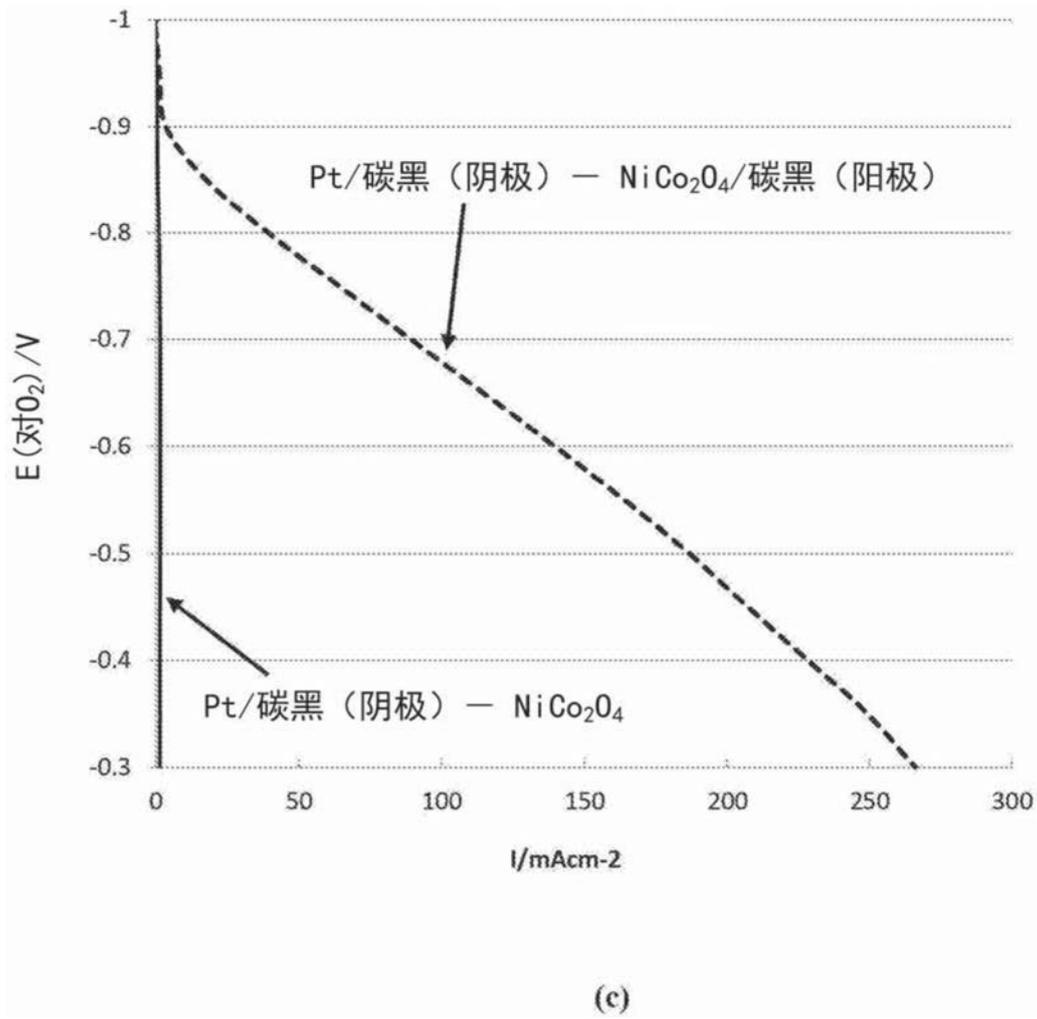
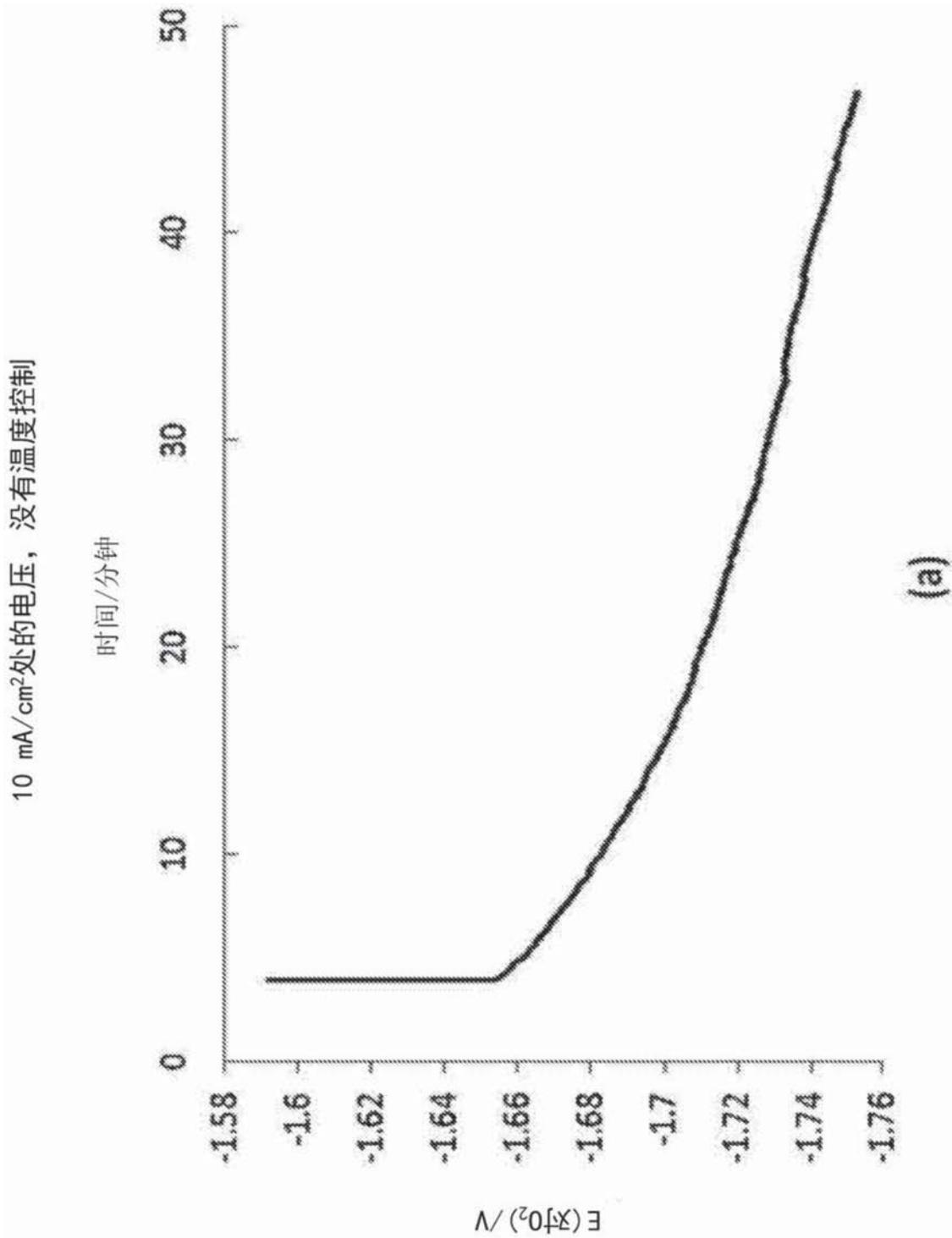


图8



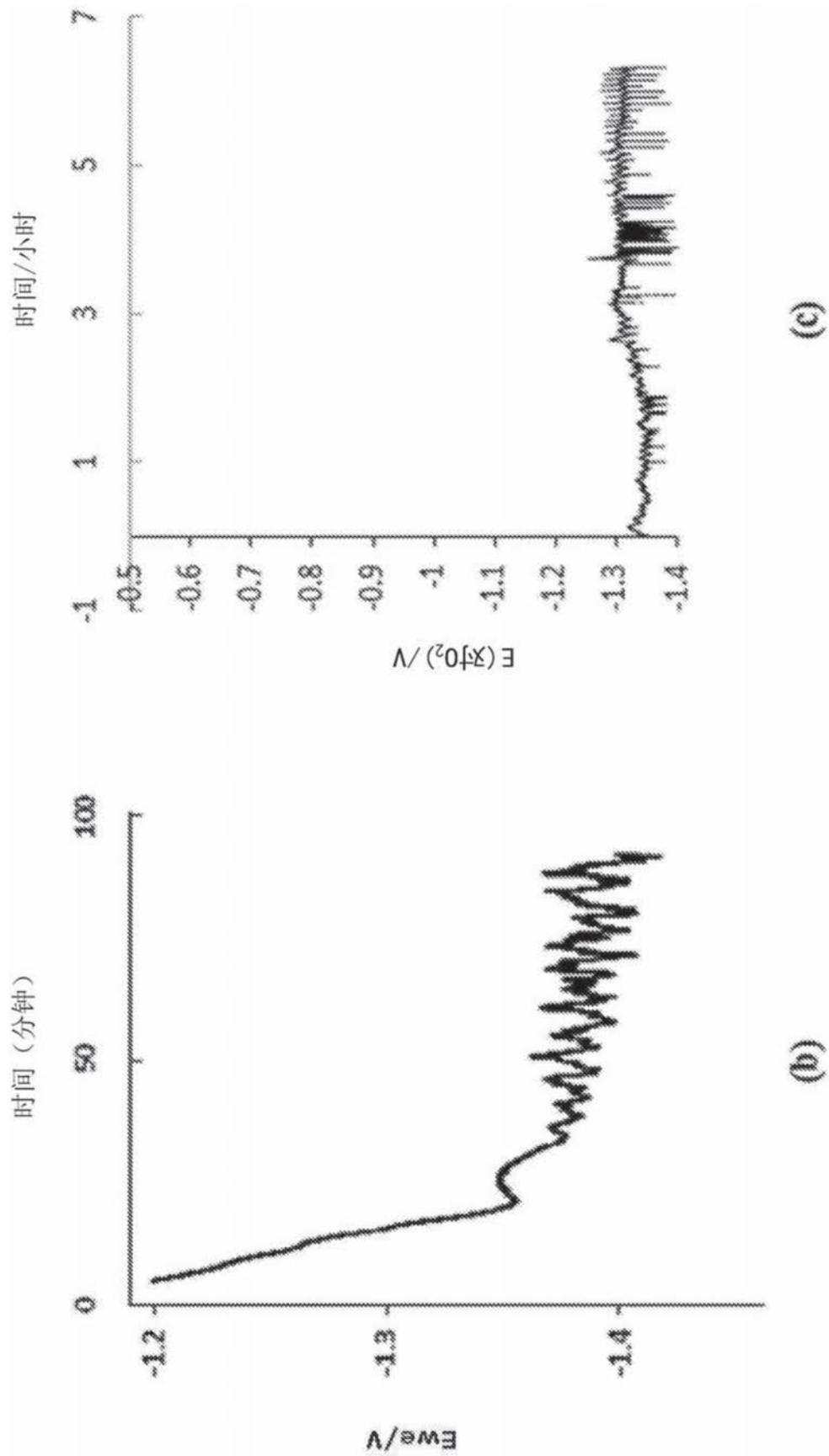


图9

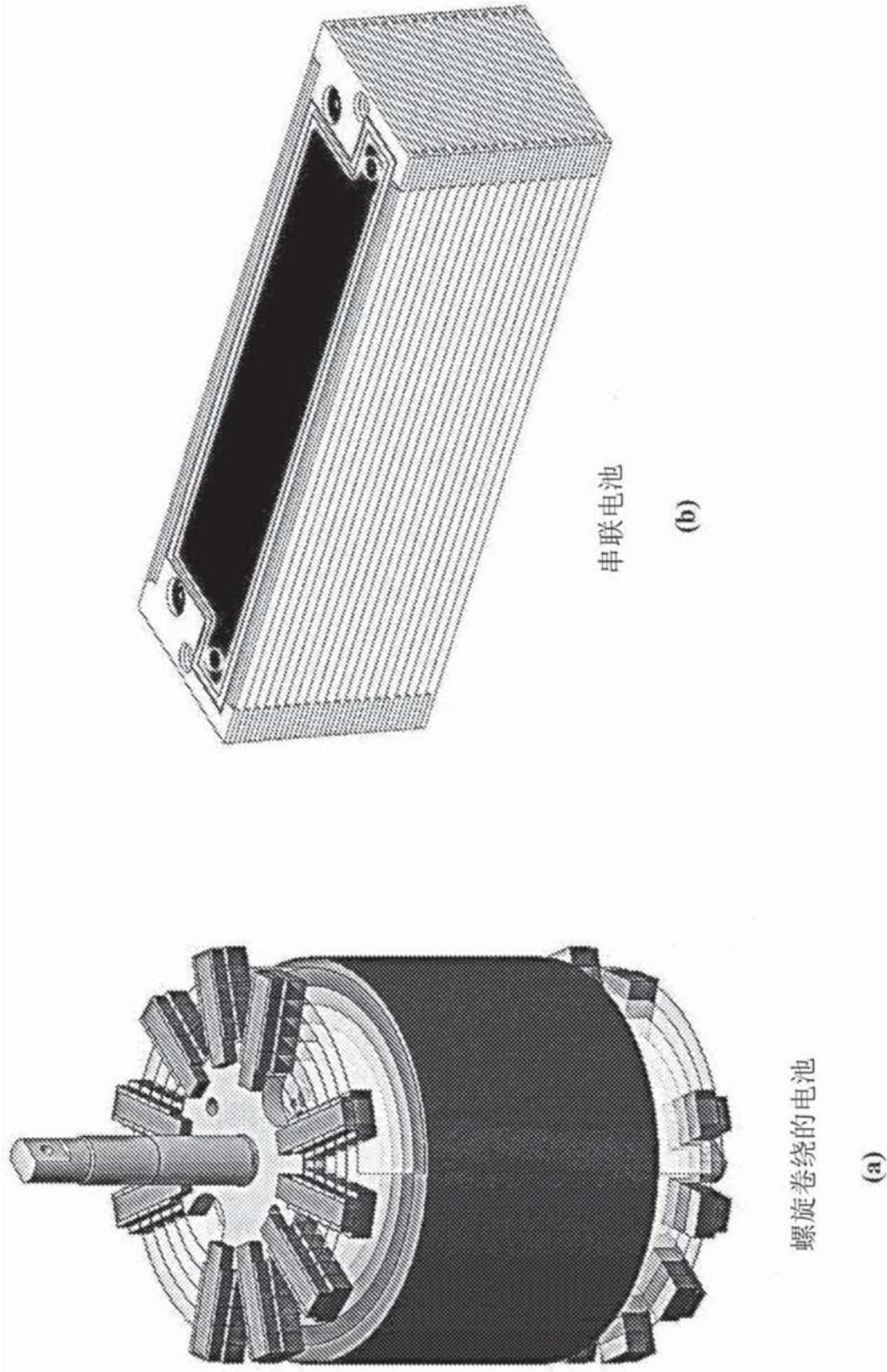


图10

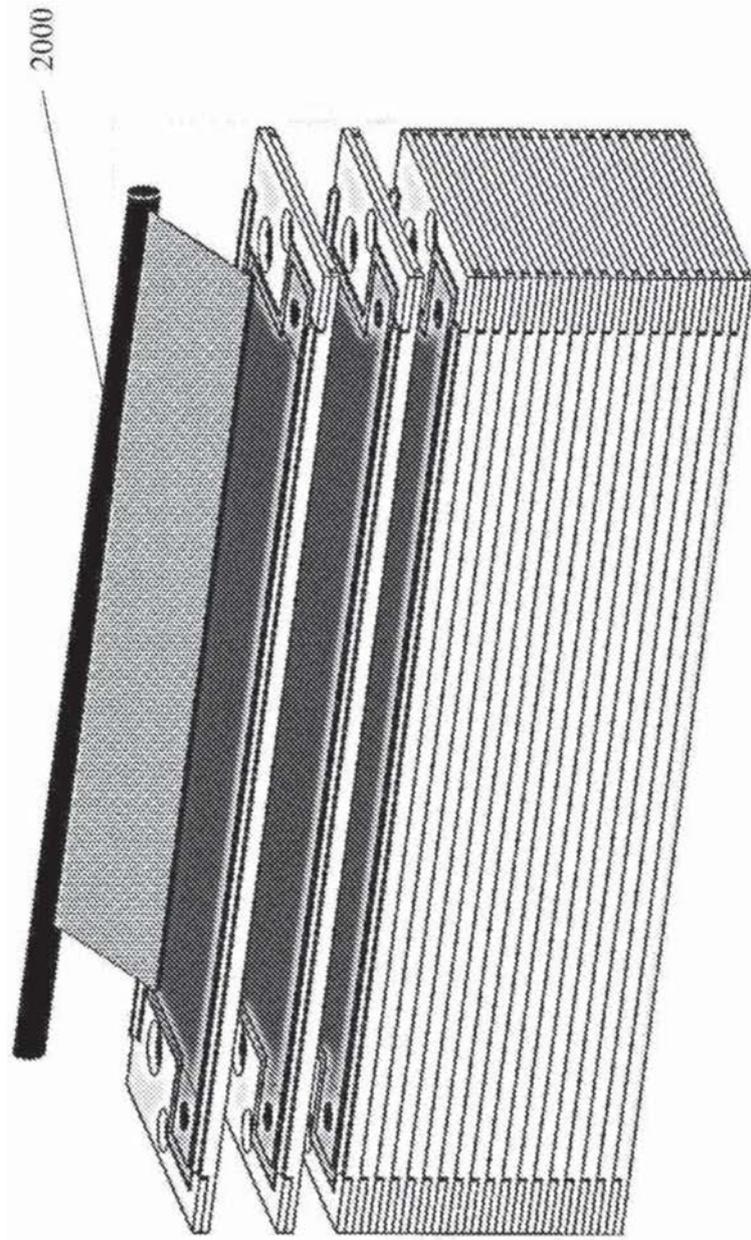


图11

	A	B	C	D	E
1	圆形截面加热				
2	材料	镍 200			
3	物理特性				
4					
5	P_{20C}	8.50E-08	$\Omega \cdot m$		
6	温度系数	6.00E-03	1/K		
7	假定温度	50	$^{\circ}C$		
8	P_{adj}	1.00E-07	$\Omega \cdot m$		
9	OD	0.008	m	er	
10	I	2	m		
11	A	50	mm^2	99210	cmil
12					
13	R	3.99E-03	Ω		
14	V	1.00E-04	m^3	6.13	in^3
15	P(密度)	8.89E+03	kg/m^3		
16	m	0.89	kg		



	F	G	H	I	J
1					
2					
3	工作特性				
4					
5	I	59	A		
6	P _{损失}	14	W		
7					
8					
9					
10					
11	J	1.17E-06	A/m ²	1682	cmil/A
12					

图12

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	工作特性								
2	物理特性								
3	尺寸								
4	反应堆直径	0.30 m	12 in	电极电流密度	10 mA/cm ²				
5	电池长度	2.0 m		电极电压	1.43 V				
6	相净空	0.013 m	0.5 in	电池电流	59 A				
7	元件宽度	0.300 m	11.8 in	总体电压	95.3 V				
8	侧掩膜	5.0 mm		总体电阻	35 mΩ				
9	电池宽度	0.295 m	11.6 in	总功率	5622 W				
10	电极面积	0.590 m ²		例如,					
11				冷却					
12	电池分隔件厚度	3.0 mm		6M KOH	4000 l/(kg·K)				
13	气体分隔件厚度	1.0 mm		入口温度	50 °C				
14	其他厚度	0.5 mm		流速	0.060 l/s	0.95 gal/min			
15	总单元电池厚度	9.0 mm		出口温度	50.5 °C				
16	电池数	63		流电阻	1.34E+06 Pa·s/l	12.3 PSI/GPM			
17	总电池面积	37.2 m ²		压力降	80494 Pa	11.7 PSI			
18				泵效率	90 %				
19				泵负载	5 W	0.01 HP			
20	电-化学								
21	化学电势	1.230 V							
22	热中性电压	1.480 V							
23	热分配								
24				反应堆生产					
25				24小时H ₂ 生产	3.35 kG				
26	P_ 电解	4572 W		24小时H ₂ O消耗	30.2 kG	141.8 MJ/kg			
27	P_ 热_H2	929 W		滴速	6.98 1/sec				
28				能量输入	40.3 kWh/kG				
29	P_ 热_过量	116 W		HHV η (使用热)	97.9 %				
30				LHV η (没有热)	81.4 %				
31	滑移生产								
32				HHV η 替换	97.9 %				
33	反应堆数/串	12		LHV η 替换	81.3 %				
34	串数/滑移	1							

(a)

L	M	N	O	P	Q	R	S	T
1								
2								
3								
4								
5	电阻组件	启用	序列数	参数数	加热	总计	Ω	V降
6	连接电缆	1	1	1	0.6	0.6	0.00E+00	0.000
7	汇流条	1	1	1	13.9	13.9	3.99E-03	0.236
8	网格跨越等效	1	64	200	1.51	96.6	8.68E-02	1.638
9	电极	1	63	1	-3.1	-194		90.0
10	网格折叠	1	42	200	0.14	5.7	7.83E-03	0.097
11	泄漏	1				192.8		
12	泵负载	1				5.4		
13						120	9.86E-02	91.9
14								
15								
16								
17								
18								
19								
20								
21								
22								
23								
24								
25								
26	39.4	kWh/kg(HHV)						
27								

图13

A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
1	物理特性								
2	尺寸								
3	工作特性								
4	电气								
5	反应堆直径	0.30 m	12 in	电极电流密度	10.85 mA/cm ²				
6	电池长度	2.0 m		电极电压	1.43 V				
7	相净空	0.013 m	0.5 in	电池电流	64 A				
8	元件宽度	0.300 m	11.8 in	总体电压	96.5 V				
9	侧掩膜	5.0 mm		例如, 总体电阻	35 mΩ				
10	电池宽度	0.295 m	11.6 in	总功率	6112 W				
11	电极面积	0.590 m ²							
12	冷却								
13	电池分隔件厚度	3.0 mm		6M KOH	4000 l/(kg·k)				
14	气体分隔件厚度	1.0 mm		入口温度	50 °C				
15	其他厚度	0.5 mm		流速	0.060 l/s			0.95 gal/min	
16	总单元电池厚度	9.0 mm		出口温度	50.6 °C				
17	电池数	63		流电阻	1.34E+06 Pa·s/l			12.3 PSI/GPM	
18	总电池面积	37.2 m ²		压力降	80494 Pa			11.7 PSI	
19	电-化学								
20	化学电势	1.230 V		泵效率	90 %				
21	热中性电压	1.480 V		泵负载	5 W			0.01 HP	
22	反应堆生产								
23	热分配								
24	24小时H ₂ 生产								
25	24小时H ₂ O消耗								
26	P_电解	4961 W		滴速	7.58 l/sec				
27	P_热_H2	1008 W		能量输入	40.3 kWh/kg				
28	滑移生产								
29	P_热_过量	139 W		HHV η (使用热)	97.9 %				
30	HHV η (没有热)								
31	LHV η (没有热)								
32	HHV η 替换								
33	反应堆数/串	12		LHV η 替换	81.2 %				
34	串数/滑移	1							

(a)

