



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106972176 B

(45)授权公告日 2019.10.18

(21)申请号 201710138513.2

H01M 8/083(2016.01)

(22)申请日 2017.03.09

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106972176 A

CN 103515622 A, 2014.01.15,

CN 104701552 A, 2015.06.10,

Zhaobin Wei 等.《Influence of

electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell》.《Journal of Power Sources》.2002,第106卷第364-369页.

Yinshi Li 等.《A high-performance direct formate-peroxide fuel cell with palladiumgold alloy coated foam electrodes》.《Journal of Power Sources》.2014,第278卷第569-573页.

(43)申请公布日 2017.07.21

(73)专利权人 西安交通大学

地址 710049 陕西省西安市碑林区咸宁西路28号

(72)发明人 李印实 冯颖 孙宪达

(74)专利代理机构 西安智大知识产权代理事务所 61215

代理人 张震国

审查员 雷杰

(51)Int.Cl.

H01M 4/86(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

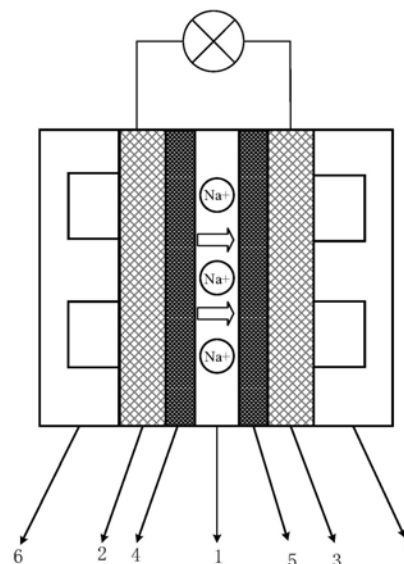
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54)发明名称

高温电碱盐联产直接甲酸盐燃料电池

(57)摘要

本发明公开了一种高温电碱盐联产直接甲酸盐燃料电池(Na-DFFC),属于燃料电池领域,包括以聚四氟乙烯(PTFE)作为粘结剂的非铂阴、阳电极和钠离子形式的阳离子膜。相对于传统甲酸盐燃料电池,所发明的Na-DFFC阳极无需加入额外电解质(如氢氧化钠),提高了系统的能量密度,降低了系统设计的复杂度和成本。另外,本发明采用钠离子形式的阳离子膜替代传统阴离子膜,克服了阴离子膜的热稳定性和化学稳定性差的缺点。同时,用聚四氟乙烯(PTFE)替代传统的离子交换树脂粘结剂,使得此燃料电池相对于传统的燃料电池更耐高温。除此之外,所发明的Na-DFFC在对外输出电力的同时伴随着重要化工原料氢氧化钠和碳酸钠的生成,即形成所谓的电碱盐联产,具有十分广泛的应用前景。



1. 一种高温电碱盐联产直接甲酸盐燃料电池,其特征在于:包括阳极极板(6)、阴极极板(7)以及设置在其间将其分隔成阳极腔和阴极腔的传导钠离子的阳离子交换膜(1),所述的传导钠离子的阳离子交换膜(1)的阳极腔一侧从内至外依次设置有阳极催化层(4)和阳极扩散层(2),传导钠离子的阳离子交换膜(1)的阴极腔一侧从内至外依次设置有阴极催化层(5)和阴极扩散层(3);所述的阳极催化层(5)采用的催化剂为Pd基或Au基金属材料;所述的阴极催化层(5)的催化剂采用过渡金属Fe、Co、Ni或碳材料,碳材料即碳纳米管或石墨烯;所述的阳极催化层(4)、阴极催化层(5)采用中性聚四氟乙烯粘结剂,将催化剂和聚四氟乙烯混合物涂覆在阳极扩散层(2)和阴极扩散层(4)内表面,所述阳极腔反应物采用甲酸钠、阴极腔反应物为氧化剂和水。

2. 根据权利要求1所述的高温电碱盐联产直接甲酸盐燃料电池,其特征在于:所述的阳极、阴极扩散层(2、3)采用带有微孔层的碳纸作为支撑材料,将催化剂与粘结剂聚四氟乙烯形成的浆液涂覆在碳纸带有微孔层的一面,在阳极、阴极扩散层(2、3)的内侧形成阳极、阴极催化层(4、5)。

3. 根据权利要求1所述的高温电碱盐联产直接甲酸盐燃料电池,其特征在于:所述的阴极腔反应物中的氧化剂采用纯氧或来自于空气中的氧气。

高温电碱盐联产直接甲酸盐燃料电池

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池领域,具体涉及一种高温电碱盐联产直接甲酸盐燃料电池。

背景技术

[0002] 近年来,曾支撑20世纪人类文明高速发展的以石油、煤炭和天然气为主的化石能源出现了前所未有的危机,除其储藏量不断减少外,更严重的是科学研究发现,化石能源在使用后产生的二氧化碳气体作为温室效应气体排放到大气中后,人为地导致了全球变暖,引发了人们对未来社会发展动力来源的广泛关注和思考。不少国家的能源战略都有一个明显的政策导向——鼓励开发新能源,这既是国际市场上石油等传统能源产品价格高昂压力所致(非常时期除外),也是人类可持续发展的客观需要。因此,新能源开发有可能成为未来最重要的经济增长引擎,成为最有创造就业和财富能力的新经济支柱。燃料电池由于体积小,效率高,无污染等优点而走进人们的视线。而其中直接甲酸盐燃料电池由于其具有:1) 电池燃料成本低,无毒,可作为食品添加剂;2) 电池燃料稳定,易溶解,易于存储与运输;3) 电池燃料高理论能量密度等优点而倍受关注。

[0003] 传统的甲酸盐燃料电池以阴离子膜燃料电池为主,并且需要加入额外的电解质(例如氢氧化钠、氢氧化钾等)。由于阴离子膜存在着热稳定性和化学稳定性差的缺点,所以受到高温的限制。另外,加入额外的电解质(例如氢氧化钠、氢氧化钾等)会降低系统的理论能量密度,增加系统的复杂性和投入成本等。此外,传统的氯碱工业制备烧碱的同时,需要消耗清洁的电力能源,并且在此过程中会对环境造成污染。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种耐高温,无需加入额外电解质,非铂体系的高温电碱盐联产直接甲酸盐燃料电池(简称为Na-DFFC)。

[0005] 为了达到上述目的,本发明采用以下技术方案予以实现:包括阳极极板、阴极极板以及设置在其间将其分隔成阳极腔和阴极腔的传导钠离子的阳离子交换膜,所述的传导钠离子的阳离子交换膜的阳极腔一侧从内至外依次设置有阳极催化层和阳极扩散层,传导钠离子的阳离子交换膜的阴极腔一侧从内至外依次设置有阴极催化层和阴极扩散层,所述的阳极催化层采用的催化剂为Pd基或Au基金属材料;所述的阴极催化层采用的催化剂为过渡金属Fe、Co、Ni或碳材料即碳纳米管、石墨烯或碳;所述的阳极催化层、阴极催化层采用中性聚四氟乙烯粘结剂,将催化剂和聚四氟乙烯混合物涂覆在阳极扩散层和阴极扩散层内表面。

[0006] 所述的阳极、阴极扩散层采用带有微孔层的碳纸作为支撑材料,将催化剂与粘结剂聚四氟乙烯形成的浆液涂覆在碳纸带有微孔层的一面,在阳极、阴极扩散层的内侧形成阳极、阴极催化层。

[0007] 所述的阳极腔反应物采用甲酸钠溶液、阴极腔反应物为氧化剂和水。

[0008] 所述的阴极腔反应物中的氧化剂采用纯氧或来自于空气中的氧气。

[0009] 本发明相对于现有技术,具有如下有益效果:

[0010] 1) 采用发展比较成熟的阳离子膜取代传统的阴离子膜,克服了阴离子交换膜离子传导率低,热稳定性和化学稳定性差的缺点。以聚四氟乙烯 (PTFE) 替代传统的离子交换树脂作为粘结剂,使得整个系统能够在较高的温度下运行,降低了活化损失及电池内阻,有利于反应物的传输,从而提高了电池的性能。

[0011] 2) 相对于传统的直接液体燃料电池,本发明在不加入额外电解质(例如氢氧化钠)的前提下,也可以高效运行,既提高了本发明体系的理论能量密度,又降低了系统的复杂性和成本投入。

[0012] 3) 本发明阳极采用非Pt体系的催化剂即Pd基或Au基金属材料替代传统的碳载铂催化剂,降低了电池的成本,有利于电池的推广和应用。

[0013] 进一步的阳极甲酸盐氧化反应生成碳酸盐,其中的碳酸根离子水解生成的氢氧根离子,使得溶液中的碱性增强,有利于提高电池的反应性能,同时生成的碳酸钠还可以用作化工原料广泛的应用在玻璃、冶金等重要国民工业中。

[0014] 钠离子通过阳离子膜传导到阴极,与阴极氧气和水生成的氢氧根结合生成氢氧化钠,整个反应随着氢氧化钠的生成从一开始的界面二维反应逐渐变为三维立体反应,改善了阴极氧气的反应动力学特性。同时,相对于传统的氯碱工业消耗电力制备碱而言,本发明的燃料电池系统在阴极生成碱的同时还伴随着电力的输出。

附图说明

[0015] 图1为本发明的结构示意图。

[0016] 图中:1,传导钠离子的阳离子交换膜,2,阳极扩散层,3,阴极扩散层,4,阳极催化层,5,阴极催化层,6,阳极极板,7,阴极极板。

[0017] 图2为本发明燃料电池体系的电池性能图。

具体实施方式

[0018] 以下结合附图和具体的实施例对本发明做进一步的解释与说明。

[0019] 参见图1,本发明包括阳极极板6、阴极极板7以及设置在其间将其分隔成阳极腔和阴极腔的传导钠离子的阳离子交换膜1,阳极腔反应物采用甲酸钠、阴极腔反应物为氧化剂和水,氧化剂采用纯氧或来自于空气中的氧气,传导钠离子的阳离子交换膜1的阳极腔一侧从内至外依次设置有阳极催化层4和阳极扩散层2,传导钠离子的阳离子交换膜1的阴极腔一侧从内至外依次设置有阴极催化层5和阴极扩散层3,所述的阳极、阴极扩散层2、3采用带有微孔层的碳纸作为支撑材料,将催化剂与粘结剂聚四氟乙烯形成的浆液涂覆在碳纸带有微孔层的一面,在阳极、阴极扩散层2、3的内侧形成阳极、阴极催化层4、5。

[0020] 其中,阳极催化剂为Pd基或Au基金属材料;阴极催化剂采用过渡金属Fe、Co、Ni或碳材料即碳纳米管、石墨烯或碳。

[0021] 本发明的甲酸钠溶液通过燃料入口进入阳极腔,在催化剂的催化作用下,溶液中的甲酸钠被氧化成为碳酸钠,溶液中由于甲酸钠水解生成的氢氧化钠以及甲酸钠的氧化产物碳酸钠水解生成的氢氧化钠用于甲酸钠的氧化,钠离子通过传导钠离子的阳离子交换膜传导到阴极,生成的电子通过外电路到达阴极,同时氧气和水在催化剂的催化作用下反应

生成的氢氧根离子,与通过传导钠离子的阳离子交换膜传导过来的钠离子结合生成氢氧化钠。

[0022] 本发明无需加入额外电解质,大大降低了体系的复杂性。此外,由于本发明采用阳离子交换膜以及聚四氟乙烯 (PTFE) 作为粘结剂,更是克服了传统的阴离子膜甲酸盐燃料电池的不耐高温缺点,使得本燃料电池体系能够在相对较高的温度下运行,大幅度提高了电池性能。

[0023] 本发明的阳极氧化反应所需要的氢氧根来自于甲酸盐溶液自身的水解,因而不需要加入额外的电解质(氢氧化钠);阳极氧化反应所需要的氢氧根的传导是依靠自身溶液,因而在电极的制备过程中不需要加入相应的离子交换树脂;钠离子的传导依靠甲酸钠溶液自身,不需要加入额外的电解质(如氢氧化钠)来传导钠离子。

[0024] 本发明采用的甲酸盐可以由空气中的二氧化碳在高法拉第效率下电化学还原获得。由此生成的甲酸盐,作为化学能的载体,借助于本发明能够直接转换成电能,具有清洁无污染和高能量转换效率的优点。此外,与传统的氯碱工艺通过消耗电能制取烧碱不同,氢氧化钠在本发明中可以作为副产品获得,同时没有电能的消耗和环境的污染。总的来说,本发明体系在对外产电的同时产生化工原料(氢氧化钠、碳酸钠)。

[0025] 采用本发明的燃料电池体系,在给定的实验条件下,即阳极反应物浓度为1.0M的甲酸钠,阳极流量为 $1\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$,阴极的氧化剂为无加湿的纯氧,阴极流量为5sccm,电池的操作温度为 90°C ,获得的燃料电池电压随着电流密度的变化曲线以及电池的功率密度随电流密度变化的实验曲线如图2所示。由图2可以看出,在没有优化的前提下,其功率密度达到了 $28\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,最大电流密度达到了 $120\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

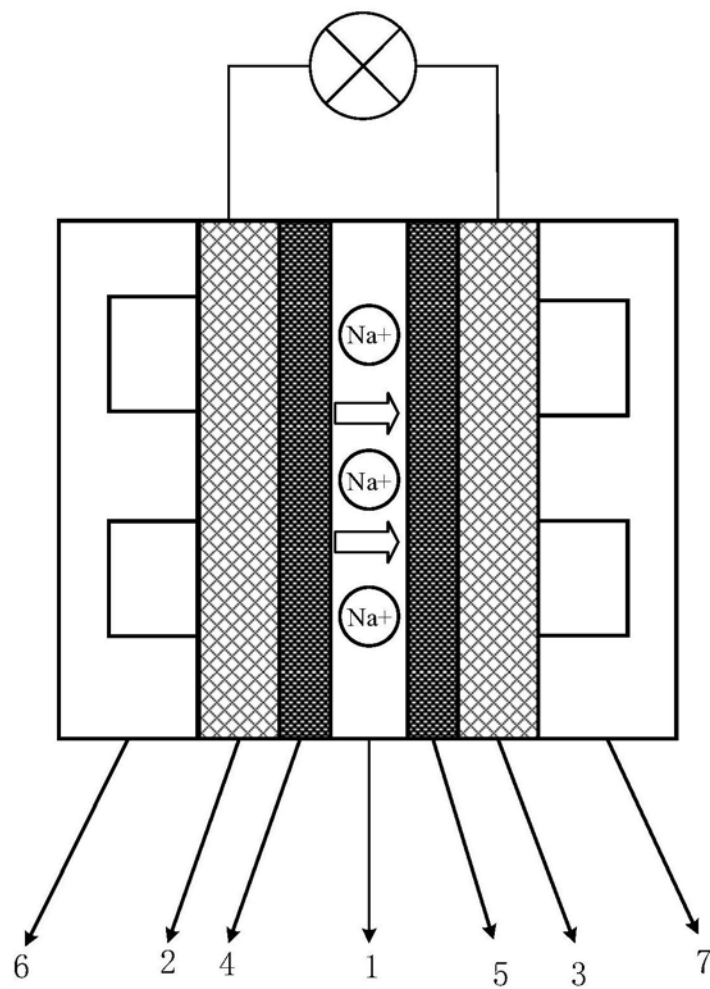


图1

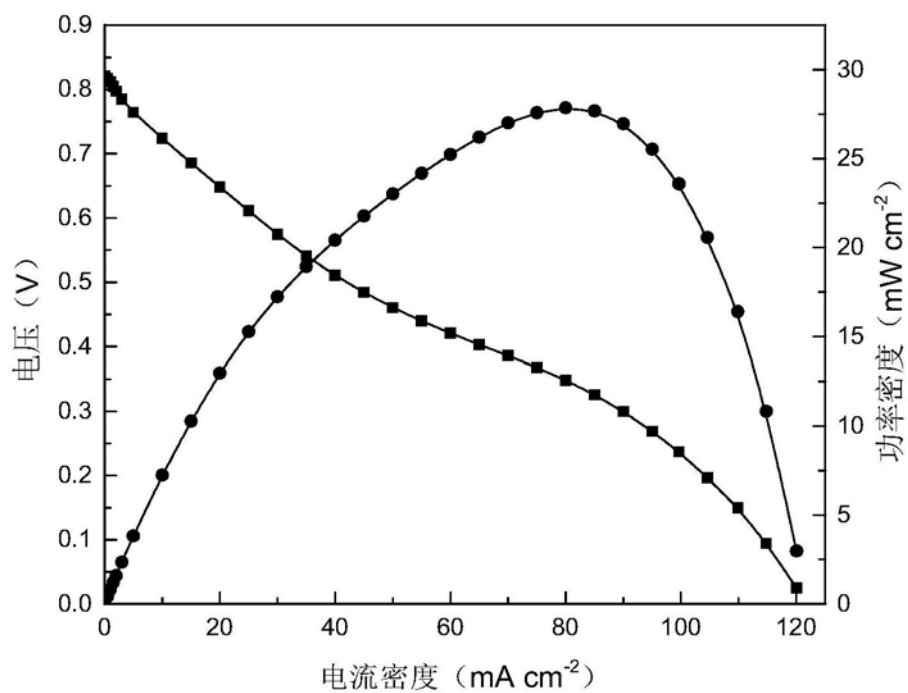


图2