



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101432921 B

(45) 授权公告日 2012. 04. 18

(21) 申请号 200780015017. 2

(22) 申请日 2007. 04. 24

(30) 优先权数据

0608079. 0 2006. 04. 25 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 10. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2007/050211 2007. 04. 24

(87) PCT申请的公布数据

W02007/122431 EN 2007. 11. 01

(73) 专利权人 ACAL 能源公司

地址 英国柴郡

(72) 发明人 安德鲁·马丁·克瑞斯 刘建国

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 余滕 王艳春

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006. 01)

H01M 8/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1176632 , 1970. 01. 07, 全文 .

US 2005/0112055 A1, 2005. 05. 26, 全文 .

CN 1471740 A, 2004. 01. 28, 全文 .

审查员 蒲俊红

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 4 页

(54) 发明名称

燃料电池

(57) 摘要

本发明提供了燃料电池, 其包括电池阳极区中的阳极和电池阴极区中的阴极, 阳极通过离子选择性聚合物电解质膜与阴极分开, 电池阳极区在其使用中被供给醇燃料, 电池阴极区在其使用中被供给氧化剂, 电池具有在阳极和阴极之间产生电路的装置和在以流体形式与电池阴极区的阴极相通的溶液中的非挥发性氧化还原对, 在电池运行中氧化还原对在阴极处至少部分被还原, 并且在阴极处被这样还原后通过与氧化剂反应至少部分被再生, 选择阴极电解质溶液中的氧化还原对和 / 或氧化还原对的浓度, 使得由运行中的电池产生的电流密度基本不受醇燃料从电池阳极区透过聚合物电解质膜到电池阴极区的横跨的影响。

1. 燃料电池,其包括电池阳极区中的阳极和电池阴极区中的阴极,所述阳极通过离子选择性聚合物电解质膜与所述阴极分开,所述电池阳极区在其使用中供给醇燃料,所述电池阴极区在其使用中供给氧化剂,所述电池具有在所述阳极和所述阴极之间产生电路的装置和在以流体形式与所述电池阴极区的阴极相通的溶液中的非挥发性氧化还原对,所述氧化还原对的氧化还原电位与氧的电位相差 0.01V 至 0.6V,在电池运行中所述氧化还原对在所述阴极处至少部分被还原,并且在所述阴极处被这样还原后通过与所述氧化剂反应至少部分被再生,选择所述阴极电解质溶液中的所述氧化还原对和 / 或所述氧化还原对的浓度,使得由运行中的所述电池产生的电流密度基本不受由所述醇燃料从所述电池阳极区透过所述聚合物电解质膜到所述电池阴极区的横跨引起的醇燃料的氧化的影响。

2. 根据权利要求 1 所述的燃料电池,其中所述醇燃料选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、双丙甘醇、乙二醇,及其两种以上的混合物。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的燃料电池,其中所述氧化还原对的氧化还原电位与氧的电位相差 0.01V 至 0.3V。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的燃料电池,其中所述燃料电池的操作温度低于 100°C。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的燃料电池,其中所述氧化还原对包含至少一种过渡金属配合物。

6. 根据权利要求 5 所述的燃料电池,其中所述氧化还原对包含多金属氧酸盐类物质。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的燃料电池,其中所述阴极电解质溶液中所述氧化还原对的浓度为至少 0.1M。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的燃料电池,其中所述电池阴极区具有用于贮存所述阴极电解质溶液的贮存器。

9. 根据权利要求 1 或 2 所述的燃料电池,其中所述燃料电池安装有可转换的电子阀,以便在向所述燃料电池供给电动势时,允许电子沿连接线反向流动。

燃料电池

[0001] 本发明涉及燃料电池,尤其涉及运行中的燃料电池,其中将醇作为燃料供给电池阳极区。这种电池应用于电子和便携式电子元件的微型燃料电池,并且还应用于汽车工业的较大燃料电池。

[0002] 燃料电池是电化学能量转换装置,其将燃料和氧化剂转换为反应产物,在该过程中产生电和热。在这样的电池的一实例中,使用甲醇作为燃料,空气或氧作为氧化剂,反应产物是二氧化碳和水。这种电池在运行中的电化学反应可以总结如下:

[0003] 阳极 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$

[0004] 阴极 $\frac{3}{2}\text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{H}_2\text{O}$

[0005] 总 $\text{CH}_3\text{OH} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

[0006] 分别将甲醇燃料和氧化剂投入被电解质膜分开的催化的扩散型电极,所述电解质膜允许质子通过阳极室到阴极室以平衡阴极反应。在阳极室产生的电子在外部电路中流动,并回到已经自电池提供功率输出的阴极。这种燃料电池被称为直接甲醇燃料电池(DMFC)。可以使用各种类型的膜,例如聚合物电解质膜(PEM),包括例如 Nafion™。基于聚合物电解质膜的燃料电池(PEM 燃料电池)由于其运行温度较低,从而便于便携式应用,例如便携式电子设备和汽车技术。对 PEM 隔膜的进一步或可选的适应性改进包括提供双膜,如在我们共同未决的申请 PCT/EP2006/060640 中描述的那样。

[0007] WO-A-2006/012637 公开了使用通过在室温下用多金属氧酸盐化合物选择性地氧化 CO 的燃料电池产生电能的反应器和相应方法。

[0008] US-A-2005/0112055 公开了包括双钉取代的多金属氧酸盐的催化剂和使用该电催化剂产生氧的方法。

[0009] US-A-2004/0137297 公开了被认为可用于直接甲醇型燃料电池的隔板的离子交换膜。

[0010] 甲醇和其它低分子量醇是用于便携式燃料电池的方便燃料,因为其能量密度较高,例如,对于甲醇,在电化学半电池中每消耗 1 摩尔燃料产生 6 摩尔电子。然而,DMFC 通常遭受横跨(crossover)效应-甲醇通过扩散和电渗被运送而透过膜。这种横跨效应通过甲醇在通常包括 Pt 或其它贵金属催化剂的阴极被氧化的作用而引起燃料电池性能的降低。在这里,甲醇在氧还原电位下被氧化。电位和电流减小,引起功率密度的损失;开路电位也下降了。

[0011] 常规地,减少甲醇横跨效应的途径已经包括:

[0012] i) 增加膜厚度-通常使用 170 μm Nafion 代替用于氢燃料电池的更普遍的 50 μm 膜。该方法增加膜的电阻-但未完全消除横跨的影响。

[0013] ii) 使用 Nafion 型磺化含氟聚合物的备选膜。通常这些膜要求较高温度(大于 100°C)以有效地运行,或传导不良或膨胀。

[0014] iii) 使用阴极选择性催化剂。这些一般是比较如 Pt 和含 Pt 催化剂的含贵金属的催化剂弱的氧还原催化剂。

[0015] 最近已经综述了甲醇横跨的现象和潜在解决方案:

[0016] • International activities in DMFC R&D :status of technologies and potential applications (DMFC R&D 的国际活动 :技术状况和潜在应用), R Dillon, S Sriinivasan, A S Arico, V Antonucci, J Power Sources, 127, 112 (2004)。

[0017] • M P Hogarth, T R Ralph, Platinum Metal Reviews (铂族金属综述), 46, 146 (2002)。

[0018] • A Heinzl, V M Barragan, J Power Sources, 84, 70 (1999)。

[0019] 本发明的目的是提供改进的以醇为燃料的燃料电池。特别是,目的是克服或改善一种或多种由醇燃料透过将阳极与阴极分开的膜的横跨引起的上述缺点。本发明的更具体的目的是减少直接甲醇或其它醇燃料电池的横跨的影响,同时能够在低于需要外加压力的温度下运行,并且没有令人不满意地损害电池性能。

[0020] 根据本发明,提供燃料电池,其包含电池阳极区中的阳极和电池阴极区中的阴极,阳极通过离子选择性聚合物电解质膜与阴极分开,电池阳极区在其使用中供给醇燃料,电池阴极区在其使用中供给氧化剂,电池被提供在阳极和阴极之间产生电路的装置和在以流体形式与电池阴极区的阴极相通的溶液中的非挥发性氧化还原对,在电池运行中氧化还原对在阴极处至少部分被还原,并且在阴极处被这样还原后通过与氧化剂反应至少部分被再生,选择阴极电解质溶液中的氧化还原对和 / 或氧化还原对的浓度,使得由运行中的电池产生的电流密度基本不受由于从电池阳极区透过聚合物电解质膜到电池阴极区的横跨引起的醇燃料氧化的影响。

[0021] “基本不受影响”的优选意思是对于任何给定电位,当运行中的电池在特定温度下时,在燃料透过聚合物电解质膜发生横跨期间,醇燃料在阴极氧化的电流密度低于约 10%,更优选低于约 5%,最优选低于约 1%。

[0022] 通过测试例如以掺杂的阴极电解质溶液中的醇燃料浓度与由于从阳极横跨而导致的燃料浓度相当的浓度向电池阴极区掺入醇燃料,可以方便地测试根据本发明的燃料电池与这些和以下标准的一致性。

[0023] 本发明提供燃料电池,其中当以与横跨造成的浓度相当的浓度向阴极室供给醇燃料时,由于醇燃料的氧化,任何给定电位的电流密度低于约 10%,更优选低于约 5%,最优选低于约 1%。

[0024] 因此,本发明提供阴极再生氧化还原流动体系,其包括液体流动性阴极电解质溶液和用于再生在电极处被氧消耗的氧化还原物质的室。令人惊讶的是,该系统已经被发现减小了诸如甲醇的醇燃料横跨的影响。不希望被理论限制,甲醇似乎在阴极有效地失活,使阴极电解质氧化还原物质在阴极处的还原中不受阻碍。

[0025] 在运行中,燃料电池通常会向某些外部机械装置(例如,汽车的传动轴或电子元件的处理器)提供电动势。

[0026] 适合的燃料包括低分子量的醇,例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇、双丙甘醇和乙二醇。

[0027] 适合的氧化剂气体材料包括氧和空气和过氧化氢。

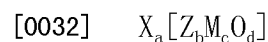
[0028] 优选地,阳极电极包含扩散层和电催化层。扩散层是石墨性质的,并且电催化层是适合于磨碎的铂或钯。铂基合金还适合于在一个或两个电极中使用,合金金属适合选自锡、铈、钕、镨或钇。一般来说,合金的选择取决于在阳极电极被氧化的燃料。例如,铂-钇

合金阳极优选用于甲醇的电氧化。

[0029] 本发明的氧化还原燃料电池中的阴极可以包含作为阴极材料的碳、铂、镍、金属氧化物。然而,优选避免昂贵的阴极材料,因此,优选的阴极材料包括碳、镍、金属氧化物。阴极材料可以由颗粒阴极材料的精细分散构成,用适合的粘合剂将该颗粒分散体结合在一起,或简单地通过传导质子的聚合材料来结合。将阴极设计成向阴极表面产生最大氧化还原介质流。因此,其可以由成形的流量调节器或三维电极组成;液体流动可以在流经装置(flow-by arrangement)中完成或在三维电极的情况下完成,所述流经装置有邻近电极的液体通道,所述三维电极中液体被迫流经电极。预期电极的表面也是电催化剂,但是在电极表面上沉积颗粒的形式粘附电催化剂可以是有益的。

[0030] 过渡金属离子和过渡金属离子配合物形成适合用于本发明的燃料电池的氧化还原对。适合的过渡金属包括钒、钼、铁、锰和铜。适合的氧化还原对的一实例是亚铁/铁菲咯啉配合物。其它实例包括多金属氧酸盐。在本发明的一燃料电池中,氧化还原对包含多金属氧酸盐类物质。在这种情况下,阴极电解质溶液优选包含至少约 0.1M 的多金属氧酸盐。

[0031] 当用作氧化还原物质时,多金属氧酸盐可以用以下通式表示:



[0033] 其中:

[0034] X 选自氢、碱金属、碱土金属、铵及其两种或多种的组合;

[0035] Z 选自 B、P、S、As、Si、Ge、Ni、Rh、Sn、Al、Cu、I、Br、F、Fe、Co、Cr、Zn、H₂、Te、Mn 和 Se 及其两种或多种的组合;

[0036] M 是选自 Mo、W、V、Nb、Ta、Mn、Fe、Co、Cr、Ni、Zn、Rh、Ru、Tl、Al、Ga、In,和选自第一、第二和第三过渡金属系和镧系的其它金属,及其两种或多种的组合的金属;

[0037] a 是 $[M_cO_d]$ 阴离子电荷平衡所需的 X 的数目;

[0038] b 是 0 至 20,更优选 0 至 2;

[0039] c 是 1 至 40;和

[0040] d 是 1 至 180。

[0041] 钒和钼及其组合特别优选用于 M。

[0042] 磷特别优选用于 Z。

[0043] 氢和碱金属和/或碱土金属的组合特别优选用于 X。一种这样的优选组合是氢和钠。

[0044] 多金属氧酸盐的具体实例包括磷钼酸 $H_3PMo_{12}O_{40}$ 和磷钼钒杂多酸(molybdovanadophosphosphoric acid) $H_5PMo_{10}V_2O_{40}$ 。

[0045] 因此,根据本发明的第一方面,提供本发明的燃料电池,其中阴极电解质溶液包含多金属氧酸盐催化剂。在本发明的优选实施方案中,所述催化剂包含钒。在更优选的实施方案中,所述催化剂包含钒和钼。在本发明的优选实施方案中,所述多金属氧酸盐包含钒,更优选钒和钼。因此,催化剂可以是 $H_3Na_2PMo_{10}V_2O_{40}$ 。可选地,催化剂可以是 $H_3Na_3PMo_9V_3O_{40}$ 或 $H_3Na_4PMo_8V_4O_{40}$ 和中性成分(intermediate composition)的化合物。此外,还设想这些或其它多金属氧酸盐催化剂的混合物。对于该实施方案,优选地,至少一个 X 是氢。然而,不是所有的 X 都是氢也是优选的。更优选,至少两个 X 不是氢。包含至少一个氢和至少一个选自碱金属、碱土金属、铵及其两种或多种的组合的其它材料的 X 是优选的。

[0046] 阴极电解质溶液中多金属氧酸盐的浓度优选为至少约 0.1M, 优选至少约 0.15M, 更优选至少约 0.175M 以及最优选至少约 0.2M。

[0047] 因此, 本发明提供氧化还原燃料电池, 其包含被离子选择性聚合物电解质膜分开的阳极和阴极; 向电池阳极区供给醇燃料的装置; 向电池阴极区供给氧化剂的装置; 在阳极和阴极之间提供电路的装置; 以流体形式与阴极相通的含有非挥发性阴极电解质组分的溶液, 所述阴极电解质溶液包含在电池运行中在阴极处至少部分被还原和在阴极处被这样还原后通过与氧化剂反应至少部分被再生的氧化还原对, 所述阴极电解质溶液包含至少约 0.1M 的所述氧化还原对。

[0048] 在本发明的一优选实施方案中, 离子选择性 PEM 是阳离子选择性膜, 相对于其它阳离子, 其选择性地有利于质子。

[0049] 阳离子选择性聚合物电解质膜可以由任何适合的材料构成, 但是优选包含具有阳离子交换能力的聚合物基。适合的实例包括氟树脂型离子交换树脂和非氟树脂型离子交换树脂。氟树脂型离子交换树脂包括全氟烷基羧酸树脂、全氟磺酸树脂等。全氟烷基羧酸树脂是优选的, 例如, “Nafion”(Du Pont Inc.)、“Flemion”(Asahi Gas Ltd)、“Aciplex”(Asahi Kasei Inc) 等。非氟树脂型离子交换树脂包括聚乙烯醇、聚环氧烷、苯乙烯-二乙烯基苯离子交换树脂等, 及其金属盐。优选的非氟树脂型离子交换树脂包括聚环氧烷-碱金属盐配合物。这些可通过在诸如氯酸锂或另一碱金属盐的存在下聚合环氧乙烷低聚物来获得。其它实例包括苯酚磺酸、聚苯乙烯磺酸、聚三氟苯乙烯磺酸、磺化三氟苯乙烯、基于 α , β , β -三氟苯乙烯单体的磺化共聚物、辐射接枝膜。非氟化膜包括磺化聚(苯基喹啉啉)、聚(2,6-二苯基-4-苯醚)、聚(芳醚砜)、聚(2,6-diphenyleneol); 酸掺杂的聚苯并咪唑、磺化聚酰亚胺; 苯乙烯/乙烯-丁二烯/苯乙烯三嵌段共聚物; 部分磺化聚芳醚砜; 部分磺化聚醚醚酮(PEEK); 以及聚苯甲基磺酸硅氧烷(PBSS)。

[0050] 在某些情况下, 预期离子选择性聚合物电解质膜包括双膜。如果存在双膜, 将通常包含第一阳离子选择性膜和第二阴离子选择性膜。在这种情况下, 双膜可以包含相反的电荷选择性膜相邻对。例如, 双膜可以包含至少两个离散膜, 其可以以任选的间隙并列放置。优选地, 间隙的尺寸, 如果有的话, 在本发明的氧化还原电池中保持最小值。双膜可以用于本发明的氧化还原燃料电池, 由于阳极和阴极电解质溶液之间 pH 的下降, 从而通过维持电位使电池的电位最大化。

[0051] 不受理论限制, 为了维持膜系统中的这种电位, 在系统中的某些点, 质子一定是主要的电荷转移载体。由于来自阴极电解质溶液的其他阳离子在膜中的自由移动, 单一的阳离子选择性膜不可能达到与此相同的程度。

[0052] 在这种情况下, 阳离子选择性膜可以被放置在双膜的阴极侧, 阴离子选择性膜可以被放置在双膜的阳极侧。在这种情况下, 阳离子选择性膜适合允许质子在电池运行中自阳极侧穿过膜到其阴极侧。阴离子选择性膜基本适合防止阳离子材料自阴极侧穿过到其阳极侧, 虽然在这种情况下阴离子材料可以经过阴离子选择性膜的阴极侧到其阳极侧, 因此, 它们可以与在相反方向上穿过膜的质子结合。优选地, 阴离子选择性膜是氢氧离子选择性的, 并且与质子结合得到水作为产物。

[0053] 在本发明的第二实施方案中, 阳离子选择性膜被放置在双膜的阳极侧上, 阴离子选择性膜被放置在双膜的阴极侧上。在这种情况下, 阳离子选择性膜适合允许质子在电池

运行中从阳极侧穿过膜到其阴极侧。在这种情况下,阴离子能够经过阴极侧进入双膜的间隙,并且质子会从阳极侧通过。在这种情况下,可以期望提供从双膜的间隙冲洗这种质子和阴离子材料的装置。这种装置可以包括阳离子选择性膜中的一个或多个孔,其允许这种冲洗直接通过膜进行。可以提供可选的装置用于在阳离子选择性膜的周围引导冲洗材料从间隙到所述膜的阴极侧。

[0054] 根据本发明的另一方面,提供运行质子交换膜燃料电池的方法,其包括以下步骤:

[0055] a) 在邻近质子交换膜的阳极,通过醇燃料的氧化形成 H^+ 离子;

[0056] b) 向相对地邻近质子交换膜的阴极供给包含氧化状态的非挥发性氧化还原对溶液的阴极电解质;和

[0057] c) 允许氧化还原对在与阴极的接触下开始被还原,伴随 H^+ 离子穿过膜以平衡电荷。

[0058] 在优选实施方案中,阴极电解质从阴极电解质贮存器供给。

[0059] 上述第四方面的方法还可以包括步骤:

[0060] d) 使阴极电解质从阴极穿过到达再氧化区域,其中催化剂被再氧化。

[0061] 在这种实施方案中,电池是循环的,并且阴极中的氧化还原对能够被反复氧化和还原而不需要更换。

[0062] 现在,将参照以下附图和实施例更具体地描述本发明,其中:

[0063] 图 1a 示出根据本发明的燃料电池的 I-V 曲线,并在实施例 1 中描述,所述燃料电池在阴极中使用 POM(7ml/min 约 0.3M POM 中的约 0.9M 钒(V)),在阳极中使用 2ml/min 1.0M 甲醇。

[0064] 图 1b 示出根据本发明的燃料电池的功率密度,并在实施例 2 中描述,所述燃料电池在阴极中使用 POM(7ml/min 约 0.3M POM 中的约 0.9M 钒(V)),在阳极中使用 2ml/min 1.0M 甲醇。

[0065] 图 2 示出常规的 DMFC 与根据本发明的 POM/DMFC 系统(70ml/min 约 0.3M POM 溶液,2ml/min 1.0M 甲醇,膜:Nafion 115,阳极:PtRu,阴极:RVC)的比较,并在实施例 2 中描述。

[0066] 图 3 示出在 60°C,50mV/S,工作电极:0.5cm² RVC,CE:铂,RE:Ag/AgCl 下无 POM 系统的空白 CV 试验,在实施例 3 中描述。

[0067] 图 4 示出在 60°C,扫描速度为 50mV/S,工作电极:0.5cm² RVC,CE:铂,RE:Ag/AgCl 下,使用不同 POM 溶液的实施例 3 的 CV 曲线。

[0068] 图 5 示出 Nafion 膜对 POM/DMFC 的性能的影响,参照实施例 4,条件为 5ml/min 1.0M 甲醇,180ml/min 0.3M V3POM,总共 500ml 的 MEA,阴极 RVC,电池温度 77°C。

[0069] 图 6 示出甲醇浓度对 POM/DMFC 的性能的影响,参照实施例 5,条件为 Nafion 117, E-Tek1/2MEA,阴极 RVC,2ml/min 甲醇,90ml/min 约 0.3M V3POM (共约 260ml),电池温度 79°C 至 81°C。

[0070] 图 7 示出根据本发明构成和排列的燃料电池的示意图。

[0071] 参照图 7,示出根据本发明的燃料电池 1 的阴极侧,其包含将阳极(未示出)与阴极 3 分开的聚合物电解质膜 2。该图中阴极 3 包含网状碳,因此是多孔的。然而,其它

多孔材料例如是碳毡和基于类碳纤维的体系,以及多孔金属泡沫和多孔金属网格,和沉积在这些多孔材料上的金属颗粒和金属氧化物颗粒。聚合物电解质膜 2 包含阳离子选择性 Nafion115 膜,在电池运行中通过阳极室中的燃料(在这种情况下是甲醇)的氧化(任选地催化)产生的质子穿过所述膜,如图 7 中的大箭头所示。在阳极处通过燃料气体氧化而产生的电子在电路(未示出)中流动,并回到阴极 3。将燃料(在这种情况下是甲醇)供给阳极室(未示出)的燃料通道,同时将氧化剂(在这种情况下是空气)供给阴极气体反应室 5 的氧化剂入口 4。阴极气体反应室 5(催化剂再氧化区域)具有排气装置 6,燃料电池反应的副产物(例如,水和热)能够通过所述排气装置 6 排出。在阳极区,阳极室也具有二氧化碳半反应产物的排气装置。

[0072] 包含催化剂和氧化还原对的阴极电解质溶液,在这种情况下多金属氧酸盐的氧化形式具有两种功能,在电池运行中从阴极电解质贮存器 7 提供给阴极入口通道 8。阴极电解质穿入邻近膜 2 的网状碳阴极 3。当阴极电解质穿过阴极 3 时,多金属氧酸盐催化剂被还原,然后通过阴极出口通道 9 回到阴极气体反应室 5。

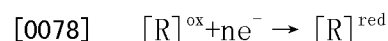
[0073] 由于本发明的阴极电解质的有益组合物,催化剂的再氧化的发生非常快,这允许燃料电池产生比使用具有现有技术的阴极电解质更高的可持续电流。

[0074] 向第一电极(阳极)传递诸如甲醇的燃料,并且在第一电极发生如下的氧化还原反应:

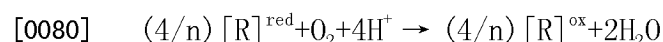


[0076] 在第一电极处产生的电子流过电路,同时第一电极处产生的质子流过气体扩散基质,并向着第二电极方向流过聚合物电解质膜。

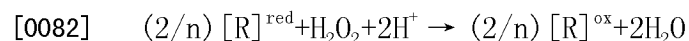
[0077] 燃料电池具有氧化还原对的贮存器 8,其通常可以表示为 [R]。[R] 可以包括例如已经在本文中描述的亚铁/铁菲咯啉配合物或多金属氧酸盐配合物,或者可以是任何其它适合的氧化还原对。在电池运行中,向第二电极传递氧化的氧化还原材料, [R]^{ox} 离子被还原为 [R]^{red} 离子。



[0079] 根据如下方程式,在气体反应室中还释放出水:



[0081] 如果使用过氧化物作为氧化剂来代替空气或氧,则反应变成:



[0083] 在电池的正常使用中,向贮存器供给氧化剂材料(例如空气)。

[0084] 优选地,氧化还原对的氧化还原电位与氧的电位相差低于约 0.6V,更优选低于约 0.5V。例如氧化还原对的氧化还原电位与氧的电位可以相差约 0.01V 至约 0.6V、约 0.01V 至约 0.5V 或约 0.01V 至约 0.3V。

[0085] 实施例 1

[0086] 制备包含 $\text{H}_3\text{Na}_2\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ 的阴极电解质溶液,并装入到通常根据图 7 描述的燃料电池的阴极室中。

[0087] 在本试验中膜电极组件(MEA)包括:阳极:JM PtRu 黑催化剂, 4.3mg cm^{-2} 和 10% Nafion;阴极:2.0mm 厚 RVC+ 碳纱(carbon veil)。阳极气体扩散层是具有 2mg cm^{-2} XC-72C 和 10% Nafion 的 10% 聚四氟乙烯化碳纸;膜:Nafion 115;面积: 6.25cm^2 。流场:改进的

市售并联阳极和阴极中的汇流场。

[0088] 如图 1 所示,在 80℃ 下,使用 $\text{H}_3\text{Na}_3\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}$ POM 系统的 DMFC 中的氧化还原阴极的性能提供约 40mW cm^{-2} 的最大功率密度,其随着温度下降而减小。

[0089] 实施例 2

[0090] 参照图 2,示出氧化还原阴极与气体阴极的比较。能够看出,氧化还原阴极性能更好,空气气体阴极在 60℃ 下的性能与氧化还原阴极在 50℃ 下的性能相当。阳极催化剂层包含 4mg cm^{-2} 来自于 JM 的 PtRu 黑,所述层内包含 10wt% Nafion。阳极气体扩散层是具有 2mg cm^{-2} XC-72 碳和 10% Nafion 的 10% 聚四氟乙烯化碳纸。

[0091] 实施例 3

[0092] 在此,参照图 3 和图 4,使用循环伏安法研究甲醇在碳电极中的行为。使用在燃料电池研究中使用的由 100ppm RVC 组成的工作电极。在燃料电池运行电位范围内,由甲醇引起的电流水平低于 $\pm 0.01\text{mAcm}^{-2}$,其与运行中的燃料电池的电流密度相比是可忽略的电流。甲醇的存在下低水平 POM 的 CV 显示在燃料电池运行范围内的最小影响。因此,横跨的影响在电极处被限制 – 没有由于甲醇氧化而导致的逆流发生,并且几乎没有 POM 还原的损失。

[0093] 实施例 4

[0094] 在该实施例中,使用与前面的实施例类似的电池、阴极和阳极构成。图 5 示出在约 180μ 下 nafion 117 和在约 120μ 下 nafion 115 的性能的比较。该图清楚地显示出,在几乎整个电流 / 电压范围内性能较好,与由于甲醇横跨对性能的有害作用而优选 nafion117 的空气阴极相反。

[0095] 实施例 5

[0096] 在该实施例中,参照图 6,使用来自于 Etek SERIES 12D-W MEA(5 层)半膜的 1/2MEA。在与之前将改进市售蛇形流场用于阳极的实施例相似的电池和阴极中,DMFC 通用 5 层电极组件, GDL 基于编织网。其它详细内容在附图标题中示出。

[0097] 使用本发明的燃料电池阴极的益处是清楚的:高达 8M MeOH 时, ocp 不随甲醇增加而下降,并且性能几乎没有变化,这与空气阴极形成强烈对比,在所述空气阴极中 1M MeOH 是优选的,并且甲醇 (Heinzel) 在 2M 以上时性能下降。

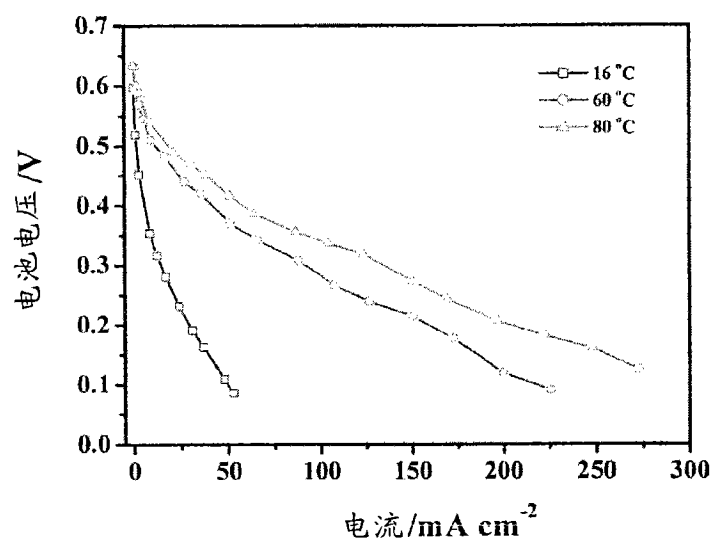


图 1a

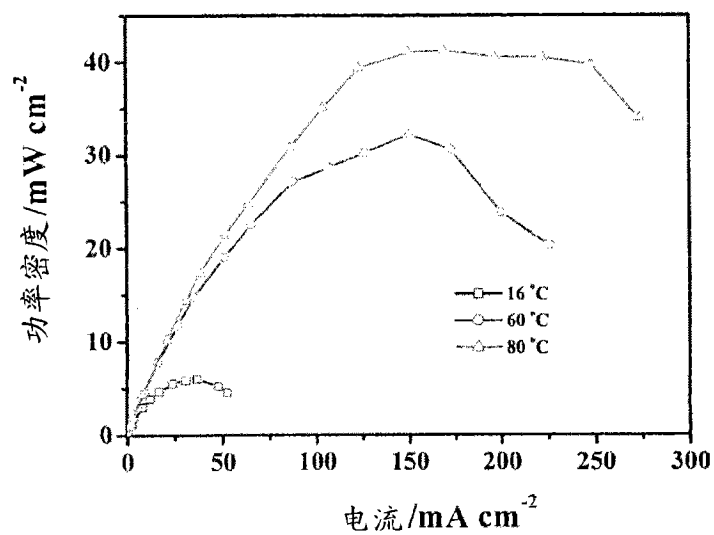


图 1b

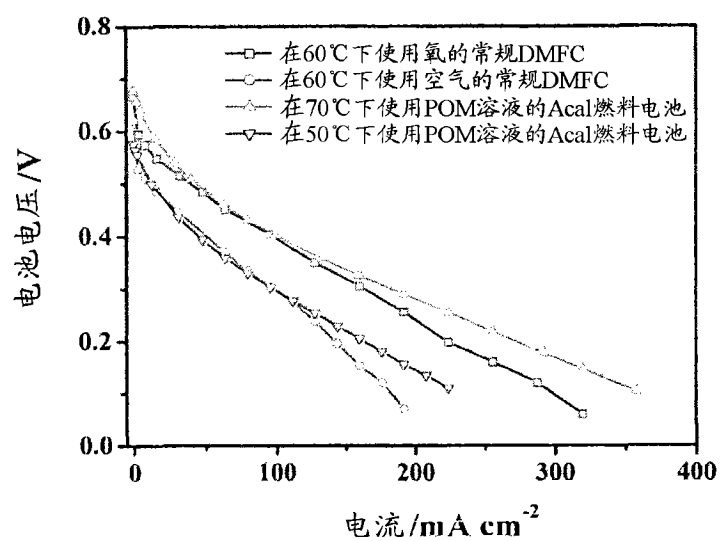


图 2

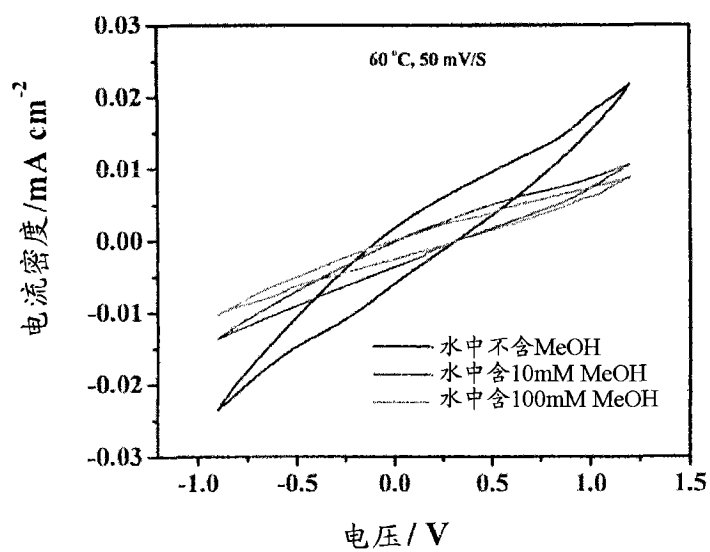


图 3

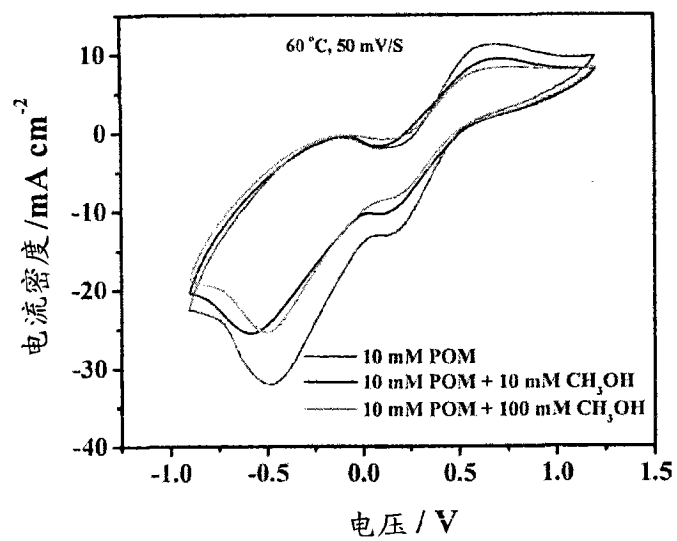


图 4

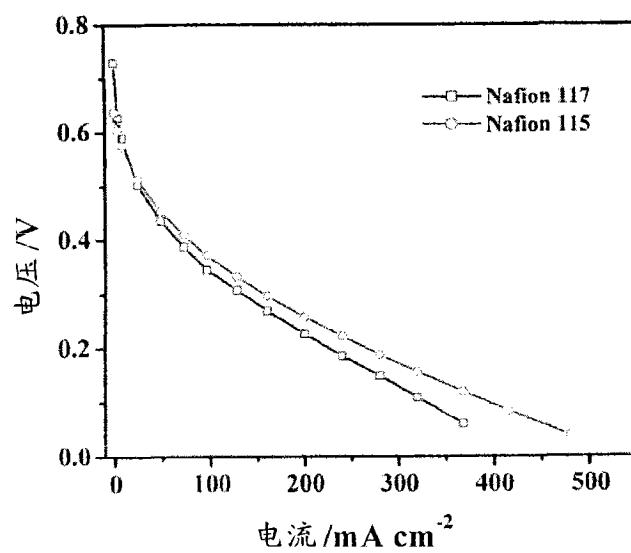


图 5

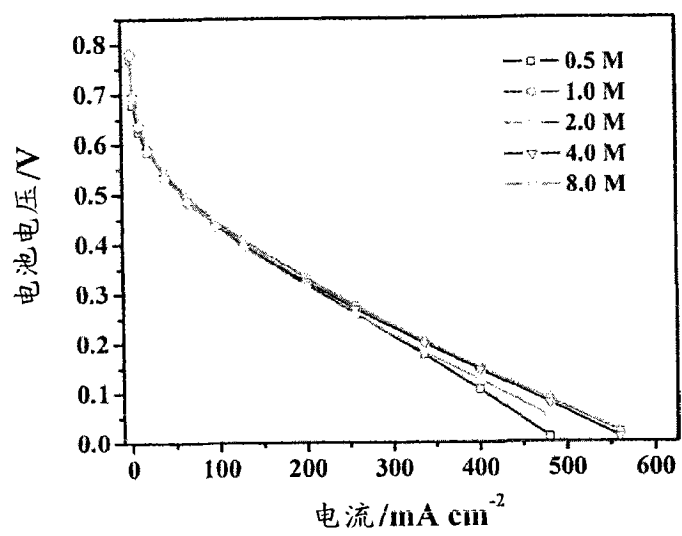


图 6

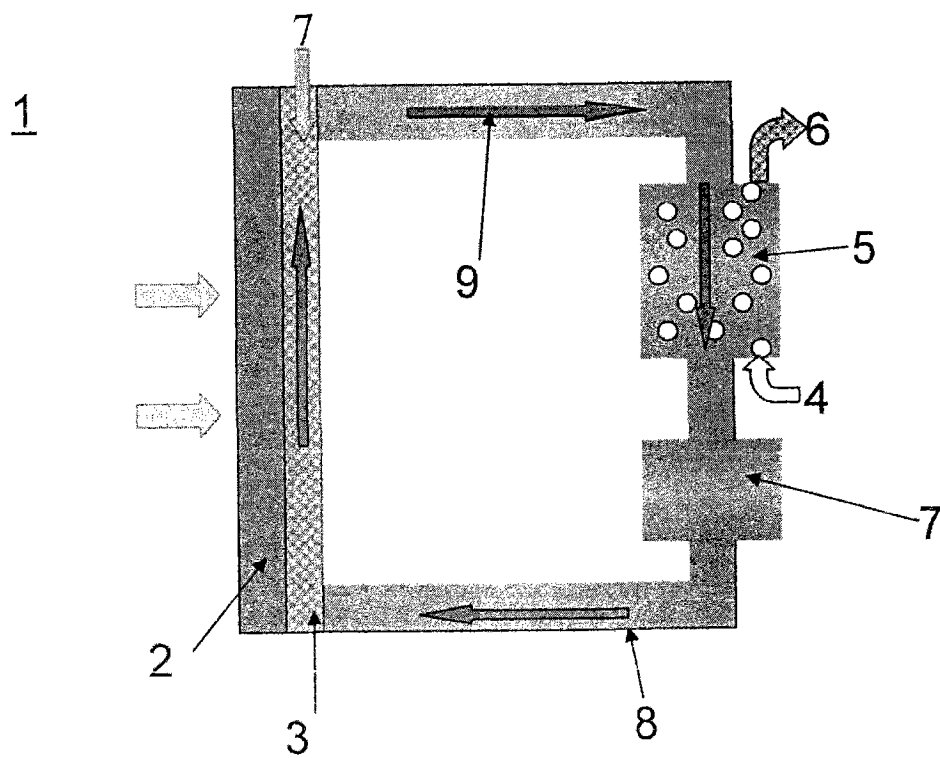


图 7