



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101926033 A

(43) 申请公布日 2010. 12. 22

(21) 申请号 200880125672. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2008. 10. 03

H01M 4/86 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/88 (2006. 01)

2008-016091 2008. 01. 28 JP

H01M 4/90 (2006. 01)

H01M 4/92 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

H01M 8/10 (2006. 01)

2010. 07. 27

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2008/068410 2008. 10. 03

(87) PCT申请的公布数据

W02009/096069 EN 2009. 08. 06

(71) 申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72) 发明人 田村淳 中野义彦 五户康广

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 苗征 于辉

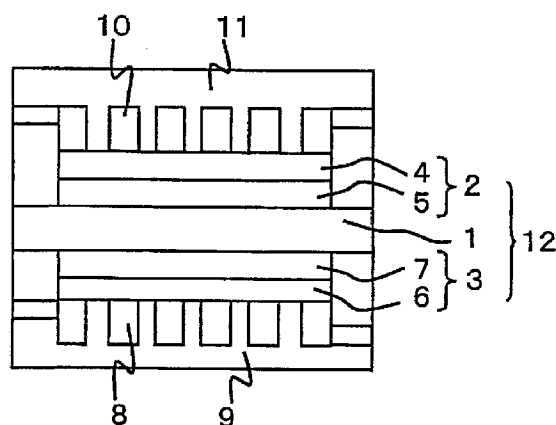
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

(54) 发明名称

用于燃料电池的质子传导性无机材料及使用该材料的燃料电池阳极

(57) 摘要

本发明的目的在于提供一种燃料电池阳极、膜电极组件和燃料电池,以获得高电能。所述燃料电池阳极具有电极催化剂层,所述电极催化剂层包含负载的催化剂、表面上负载有 SiO_2 的质子传导性无机氧化物、和质子传导性有机聚合物粘合剂,所述负载的催化剂包含导电性载体和负载在其上的细催化颗粒。负载在无机氧化物上的 SiO_2 防止氧化物颗粒生长,从而确保高电能。必须将负载的催化剂、质子传导性氧化物和质子传导性粘合剂之间的混合比控制在特定的范围内。



1. 包含电极催化剂层的燃料电池阳极,所述电极催化剂层包含:
负载的催化剂,其包含导电性载体和负载在所述导电性载体上的细催化颗粒,
在表面上负载 SiO_2 的质子传导性无机氧化物,和
质子传导性有机聚合物粘合剂;
其中

含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 和负载的催化剂 (C) 的重量比 ($W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_{\text{C}}$) 在 0.037-0.25 的范围内,

质子传导性有机聚合物粘合剂 (P) 和含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 的重量比 ($W_{\text{P}}/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$) 在 3.5-12 的范围内,并且

SiO_2 和质子传导性无机氧化物 (SA) 的重量比 ($W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{SA}}$) 在 0.1-0.5 的范围内。

2. 如权利要求 1 所述的燃料电池阳极,其中所述质子传导性无机氧化物包含氧化物载体和负载在其上的氧化物颗粒,所述氧化物载体含有至少一种选自 Ti、Zr 和 Sn 的元素 Y,所述氧化物颗粒含有至少一种选自 W、Mo 和 V 的元素 X。

3. 如权利要求 2 所述的燃料电池阳极,其中所述元素 X 和 Y 的比 (X/Y) 在 0.0001-5 的范围内。

4. 如权利要求 1 所述的燃料电池阳极,其中所述质子传导性无机氧化物的 Hammett 酸度函数 H_0 满足以下条件: $-20.00 < H_0 < -11.93$ 。

5. 如权利要求 1 所述的燃料电池阳极,其中所述质子传导性有机聚合物粘合剂含有硫酸基团。

6. 如权利要求 1 所述的燃料电池阳极,其中所述细催化颗粒含有 Pt 和 Ru。

7. 如权利要求 1 所述的燃料电池阳极,其中所述细催化颗粒的平均颗粒尺寸为 10nm 或更小。

8. 如权利要求 1 所述的燃料电池阳极,其中细颗粒形态的 SiO_2 负载在所述质子传导性无机氧化物的表面上。

9. 如权利要求 1 所述的燃料电池阳极,其中聚集层形态的 SiO_2 负载在所述质子传导性无机氧化物的表面上。

10. 如权利要求 1 所述的燃料电池阳极,其中所述质子传导性无机氧化物的比表面积为 $10-2000\text{m}^2/\text{g}$ 。

11. 包含阳极、阴极以及置于所述阳极和所述阴极之间的电解质膜的膜电极组件;
其中

所述阳极具有包含电极催化剂层的催化剂层,所述电极催化剂层含有:
负载的催化剂,其包含导电性载体和负载在所述导电性载体上的细催化颗粒,
表面上负载有 SiO_2 的质子传导性无机氧化物,和
质子传导性有机聚合物粘合剂,
条件是

含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 和负载的催化剂 (C) 的重量比 ($W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_{\text{C}}$) 在 0.037-0.25 的范围内,

质子传导性有机聚合物粘合剂 (P) 和含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 的重量比 ($W_{\text{P}}/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$) 在 3.5-12 的范围内,并且

SiO₂ 和质子传导性无机氧化物 (SA) 的重量比 (W_{SiO_2}/W_{SA}) 在 0.1-0.5 的范围内。

12. 包含阳极、阴极以及置于所述阳极和所述阴极之间的电解质膜的燃料电池；
其中

所述阳极具有包含电极催化剂层的催化剂层，所述电极催化剂层包含：

负载的催化剂，其包含导电性载体和负载在所述导电性载体上的细催化颗粒，

表面上负载有 SiO₂ 的质子传导性无机氧化物，和

质子传导性有机聚合物粘合剂，

条件是

含 SiO₂ 的质子传导性无机氧化物 (SA+SiO₂) 和负载的催化剂 (C) 的重量比 (W_{SA+SiO_2}/W_C)
在 0.037-0.25 的范围内，

质子传导性有机聚合物粘合剂 (P) 和含 SiO₂ 的质子传导性无机氧化物 (SA+SiO₂) 的重量比 (W_P/W_{SA+SiO_2}) 在 3.5-12 的范围内，并且

SiO₂ 和质子传导性无机氧化物 (SA) 的重量比 (W_{SiO_2}/W_{SA}) 在 0.1-0.5 的范围内。

用于燃料电池的质子传导性无机材料及使用该材料的燃料电池阳极

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于 2008 年 1 月 28 日提交的在先日本专利申请 No. 16091/2008 并要求其优先权 ;其全部内容援引并入本申请中。

技术领域

[0003] 本发明涉及燃料电池阳极、包含该阳极的膜电极组件以及使用它们的燃料电池。本发明进一步涉及生产所述燃料电池阳极或膜电极的方法。

背景技术

[0004] 聚合物电解质燃料电池,特别是以甲醇水溶液为燃料的聚合物电解质燃料电池,由于能够在低温下工作,且能够小型轻量化,因此,作为移动装置等的电源被广泛地研究。然而,传统的燃料电池性能而不能广泛应用。

[0005] 燃料电池是利用电极上的催化反应,将化学能转换为电能的装置。在燃料电池中,在阳极催化剂上生成质子然后通过质子传导性聚合物膜转到阴极。因此,为了提高燃料电池的性能,必须研制具有优异的质子传导性的材料并生产使用该材料的电极。

[0006] 含有全氟磺酸的质子传导性聚合物是公知的质子传导性材料。例如,含有磺酸基作为离子交换基团的四氟乙烯 / 全氟乙烯基醚共聚物 (Nafion[商标],可从 DuPont 购得) 被广泛地选用为电极催化剂层的质子传导性材料。然而,考虑到实现优异的质子传导性,电极还有一定的改善空间。

[0007] 作为用于包含质子传导性无机氧化物和质子传导性有机聚合物粘合剂的电极的材料,已知硫酸负载的金属氧化物 (sulfuric acid-supported metaloxide) (如 JP-A 2004-158261 (KOKAI))。硫酸负载的金属氧化物是具有固体超强酸度的质子传导性无机氧化物,可通过以下步骤制备:将硫酸根离子负载在氧化物的表面上,所述氧化物含有至少一种下述元素:锆、钛、铁、锡、硅、铝、钼和钨;然后加热以将硫酸根离子固定在氧化物的表面上。由于固定的硫酸根离子,硫酸负载的金属氧化物可以具有质子传导性。然而,用于燃料电池中时,由于硫酸根离子经常经由水解释放,因而硫酸负载的金属氧化物是不稳定的质子传导性材料,特别是当使用液体燃料时,因为燃料电池在产生电能时还会生成水。因此,考虑到长时间确保稳定的电能,硫酸负载的金属氧化物还有很多改进的余地。

[0008] 在 JP-A 2006-32287 (KOKAI) 中,本发明人已经提出一种包含氧化物载体(例如 Ti 的氧化物、氧化物颗粒例如 W 的氧化物)和用于将它们粘合到一起的粘合剂的燃料电池电极。然而,在包含 Ti 和 W 的氧化物(质子传导性无机氧化物)、PtRu 催化剂和粘合剂的电极催化剂层中,粘合剂用于抑制氧化物超强酸之间的连续性或 PtRu 催化剂载体之间的连续性。此外,认为不能向质子传导性无机氧化物提供充足的水量以产生质子,或者不能向氧化还原催化剂供应足量的燃料,因为粘合剂分别附着在氧化超强酸的表面上或附着在氧化还原催化剂的表面上。因此,认为不能形成足量的电极反应所必需的三相界面。

[0009] 如上所述,为了改善电极催化剂层的质子传导性或促进电极反应,已经开发了多种质子传导性材料。然而,其在性能方面依然有改善的空间。

[0010] 在合成前述已知的质子传导性无机氧化物时,其纳米颗粒容易聚集并生长而降低比表面积,并相应地减少有效的质子传导性位点。因此,质子传导性会降低,从而最终的燃料电池总体上不能提供足够的电能。

发明内容

[0011] 根据本发明的一个实施方案的燃料电池包含电极催化剂层,所述电极催化剂层包含:

[0012] 负载的催化剂,其包含导电性载体和负载在所述导电性载体上的细催化颗粒,

[0013] 在表面上负载 SiO_2 的质子传导性无机氧化物,和

[0014] 质子传导性有机聚合物粘合剂;

[0015] 其中

[0016] 含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 和负载的催化剂 (C) 的重量比 ($W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_C$) 在 0.037-0.25 的范围内,

[0017] 质子传导性有机聚合物粘合剂 (P) 和含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 的重量比 ($W_P/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$) 在 3.5-12 的范围内,并且

[0018] SiO_2 和质子传导性无机氧化物 (SA) 的重量比 ($W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{SA}}$) 在 0.1-0.5 的范围内。

[0019] 根据本发明的一个实施方案的膜电极组件包含:阳极、阴极和置于所述阳极和所述阴极之间的电解质膜;

[0020] 其中

[0021] 所述阳极具有包含电极催化剂层的催化剂层,所述电极催化剂层包含:

[0022] 负载的催化剂,其包含导电性载体和负载在所述导电性载体上的细催化颗粒,

[0023] 表面上负载有 SiO_2 的质子传导性无机氧化物,和

[0024] 质子传导性有机聚合物粘合剂,

[0025] 条件是

[0026] 含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 和负载的催化剂 (C) 的重量比 ($W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_C$) 在 0.037-0.25 的范围内,

[0027] 质子传导性有机聚合物粘合剂 (P) 和含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 的重量比 ($W_P/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$) 在 3.5-12 的范围内,并且

[0028] SiO_2 和质子传导性无机氧化物 (SA) 的重量比 ($W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{SA}}$) 在 0.1-0.5 的范围内。

[0029] 根据本发明的一个实施方案的燃料电池包含:阳极、阴极和置于所述阳极和所述阴极之间的电解质膜;

[0030] 其中

[0031] 所述阳极具有包含电极催化剂层的催化剂层,所述电极催化剂层包含:

[0032] 负载的催化剂,其包含导电性载体和负载在所述导电性载体上的细催化颗粒,

[0033] 在表面上负载 SiO_2 的质子传导性无机氧化物,和

[0034] 质子传导性有机聚合物粘合剂,

[0035] 条件是

[0036] 含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 和负载的催化剂 (C) 的重量比 ($W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_{\text{C}}$) 在 0.037-0.25 的范围内,

[0037] 质子传导性有机聚合物粘合剂 (P) 和含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 的重量比 ($W_{\text{P}}/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$) 在 3.5-12 的范围内, 并且

[0038] SiO_2 和质子传导性无机氧化物 (SA) 的重量比 ($W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{SA}}$) 在 0.1-0.5 的范围内。

[0039] 根据本发明的一个实施方案的用于制备质子传导性无机氧化物的方法包括以下步骤:

[0040] 将 SiO_2 颗粒和含有至少一种元素 Y 的氧化物载体分散在含有至少一种元素 X 的溶液中, 所述元素 Y 选自 Ti、Zr 和 Sn, 所述元素 X 选自 W、Mo 和 V;

[0041] 除去溶剂; 并

[0042] 对残余物进行热处理。

[0043] 本发明提供具有高质子传导性的无机氧化物。防止该无机氧化物颗粒的生长, 这种生长会降低燃料电池功率, 因此, 通过本发明可提高燃料电池的功率。

[0044] 附图简述

[0045] 图 1 是显示根据本发明的一个实施方案的燃料电池的剖视图。

[0046] 发明详述

[0047] 从上述观点来看, 发明人已经研究了电极组成与质子传导性无机氧化物的合成方法之间的关系。结果发现, 如果使用 SiO_2 颗粒来合成无机氧化物, 可以抑制氧化物的颗粒生长从而改善质子传导性, 并由此获得具有高质子传导性的质子传导性无机氧化物。

[0048] 本发明的实施方案描述如下。

[0049] 首先解释根据本发明的一个实施方案的质子传导性无机氧化物。

[0050] 质子传导性无机氧化物可以从本领域技术人员已知的氧化物中自由选择。例如, 其可以是包含氧化物载体的质子传导性无机氧化物, 所述氧化物载体含有至少一种选自 Ti、Zr 和 Sn 的元素 Y, 以及负载在其上的含有至少一种选自 W、Mo 和 V 的元素 X 的氧化物颗粒 (在下文中, 这种氧化物经常被称为“含 X 和 Y 的质子传导性无机氧化物”)。此处每个 X 和 Y 都可以是两种或更多种元素的混合物, 但即使那样, 为了方便起见, 选自 X 和 Y 的元素的混合物也分别简单地称为 X 或 Y。

[0051] 含 X 和 Y 的质子传导性无机氧化物中的质子传导机理还没有详细披露, 但推测如下。含元素 X 的氧化物颗粒 (在下文中, 经常称为“氧化物颗粒 A”) 例如 WO_3 、 MOO_3 或 V_2O_5 , 负载在含有元素 Y 的氧化物载体 (在下文中, 经常称为“氧化物载体 B”) 例如 TiO_2 、 ZrO_2 或 SnO_2 的表面上, 从而在氧化物载体 B 中形成路易斯酸点。所述路易斯酸点随后水合成布朗斯特酸点, 这就形成质子传导场。如果质子传导性无机氧化物具有非晶形结构, 则认为可进一步促进路易斯酸点的形成。

[0052] 因此, 可以减少质子传导所必需的伴随的水分子的数目, 此外, 通过路易斯酸点上的反应生成质子。因此, 可以通过存在于质子传导性无机氧化物表面上的少量水来实现质子传导。这意味着不需要严格控制水即可产生大的电能。

[0053] 将质子传导性无机氧化物并入阳极、阴极和电解质膜中的至少一种, 从而可降低单个电池电阻 (cell resistance), 以增大燃料电池产生的最大功率。

[0054] 同时, 氧化物颗粒 A 往往是水溶性的, 但其溶解性取决于元素或 pH 条件。然而, 即

使如此,由于氧化物颗粒 A 负载在在水中具有低溶解度的氧化物载体 B 上,这使得它们不溶于水,由此质子传导性无机氧化物对水和液体燃料是稳定的。同时,保护燃料电池和外围装置的其他部分免受由溶解的氧化物颗粒 A 所释放的离子引起的污染。因此,根据本发明,燃料电池可以长时间地保持高可靠性。此外,如果使用便宜的基材作为氧化物载体 B,则可降低燃料电池的生产成本。

[0055] 所述质子传导性无机氧化物进一步包含负载在表面上的 SiO_2 。所述负载的 SiO_2 可以以细颗粒或积聚层的形态存在。所述负载在表面上的 SiO_2 可以防止质子传导性无机氧化物颗粒聚集生长(下文将详述)。

[0056] 为了证实氧化物颗粒 A 和 SiO_2 负载在氧化物载体 B 上,可使用仪器分析例如透射电子显微术(TEM)、X 射线衍射(XRD)或 X 射线光电子光谱学(XPS)。

[0057] 在下面说明中,解释根据本发明的质子传导性无机氧化物的制备方法。

[0058] 氧化物载体 B 可以由气相法或溶胶凝胶法等合成,在所述气相法中,含有上述元素 Y 的气体被分解而转化成氧化物,在所述溶胶凝胶法中,由含有上述元素 Y 的溶液或元素 Y 的金属醇盐获得氧化物。但是,对合成方法没有特别限制。氧化物载体 B 可以是含有两种或更多种金属元素的复合氧化物。为了获得足够高的质子传导性,优选 SnO_2 。然而,另一方面,为了不增加生产成本而获得高的质子传导性,优选 TiO_2 。氧化物载体 B 的形状没有特别的限定,其可以是例如颗粒状、纤维状、扁平颗粒(tabular grains)、层状片或多孔颗粒的形状。氧化物载体 B 的表面作为质子传导性位点,为了增加质子传导性位点,氧化物载体 B 优选为纳米颗粒形式。

[0059] 优选通过以下步骤将氧化物颗粒 A 加载于氧化物载体 B 的表面上:在溶解了含有元素 X 的物质的溶液中分散氧化物载体 B,例如,在元素 X 的氯化物、硝酸盐、氢酸盐、含氧酸盐等水溶液、或在元素 X 醇盐的醇溶液中分散氧化物载体 B;除去溶剂使元素 X 的物质加载在氧化物载体 B 上;对所述物质进行热处理以将所述物质转化成氧化物颗粒 A。然而,将氧化物颗粒 A 负载在氧化物载体 B 上的方法并不限于上述方法。例如,氧化物颗粒 A 可以是含有两种或更多种金属元素的复合氧化物。在上述方法中,通常加热以除去溶剂。然而,可以在低压下不经加热或者低压下加热以除去溶剂。

[0060] 在本发明中,氧化物颗粒 A 可仅负载于氧化物载体 B 表面的一部分上。例如,氧化物颗粒 A 散布于氧化物载体 B 的表面、或氧化物颗粒 A 的层覆盖在氧化物载体 B 上。氧化物颗粒 A 或氧化物载体 B 的结晶性没有特别限定,只要氧化物颗粒 A 负载于氧化物载体 B 的表面上即可。但是,如果考虑到促进路易斯酸点的生成、酸性的提高、制造成本的降低和简化制造过程,优选氧化物颗粒 A 及氧化物载体 B 都是非晶态。更优选氧化物颗粒 A 是非晶态而氧化物载体 B 是晶体。然而,氧化物颗粒 A 和氧化物载体 B 也可以都是晶体,或者氧化物颗粒 A 和氧化物载体 B 分别是晶体和非晶态。

[0061] 在上述的加载方法中,除去溶剂以将氧化物颗粒 A 的材料加载在氧化物载体 B 上。在除去溶剂的步骤中,形成质子传导性无机氧化物的前体颗粒。然而,在该前体颗粒中氧化物颗粒 A 的材料负载在氧化物载体 B 上,该前体颗粒容易牢固地聚集。要破坏所述聚集颗粒并不容易,由此可能会增加生产成本。然而,另一方面,如果随后对所述聚集颗粒进行热处理,则氧化物载体 B 会被烧结而生长。

[0062] 特别在用于本发明的氧化物载体 B 是纳米颗粒形态的情况下,甚至在比氧化物载

体 B 的熔点低得多的温度下所述颗粒也容易生长。如果颗粒以这种方式生长,颗粒的比表面积会降低从而减少质子传导性位点。因此,单个电池电阻增加,由此最终的燃料电池总体上不能提供高的电能。

[0063] 本发明人已经注意到上述问题,并发现如果在将氧化物载体 B 分散于其中溶解有含元素 X 的物质的溶液中的过程中加入 SiO_2 颗粒,则可以容易地防止质子传导性无机氧化物的前体颗粒的聚集。加入 SiO_2 颗粒之后,除去溶剂以获得其上负载有 SiO_2 颗粒的氧化物载体 B。 SiO_2 颗粒可直接附着在氧化物载体 B 的表面上,或者它们也可溶于溶液中然后沉积在氧化物载体 B 上。已经证实加入的 SiO_2 可防止氧化物载体 B 在热处理中烧结而生长。这种作用机理还未揭开,但认为存在于氧化物载体 B 的聚集颗粒之间的 SiO_2 会阻止颗粒烧结,因为 SiO_2 几乎不会烧结。然而,应当指出,按上述方法合成的质子传导性无机氧化物不仅包含负载在氧化物载体 B 上的氧化物颗粒 A,还包含负载在 SiO_2 颗粒上的氧化物颗粒 A。很难分离和除去负载在 SiO_2 颗粒上的氧化物颗粒 A。因为 SiO_2 几乎不会烧结且氧化物颗粒 A 并不能很好地固定在其上,当电池在工作时,负载在 SiO_2 上的氧化物颗粒 A 可能会释放且释放的氧化物颗粒 A 的组分可能会污染燃料电池的一部分。因此,为了避免所述污染,所有负载在 SiO_2 颗粒上的氧化物颗粒 A 都优选用水或热水冲洗掉。换言之,未精制的质子传导性无机氧化物(其是负载在氧化物载体 B 上的氧化物颗粒 A 和负载在 SiO_2 颗粒上的氧化物颗粒 A 的混合物)用水洗涤以形成负载在氧化物载体 B 和 SiO_2 颗粒上的氧化物颗粒 A 的混合物。

[0064] 为了使 SiO_2 颗粒可以防止颗粒生长,必须将 SiO_2 颗粒和质子传导性无机氧化物(SA)的重量比($W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{SA}}$)控制在 0.1-0.5 的范围内。如果所述比小于 0.1,则不能充分防止颗粒生长。另一方面,如果其大于 0.5,则会降低电极催化剂层的质子传导性和导电性从而减小输出功率。

[0065] SiO_2 颗粒的尺寸优选不大于氧化物载体 B 的尺寸。考虑到可处理性和防止颗粒生长,其优选在 1-15nm 的范围内。此外,考虑到可获得性,其更优选在 3-10nm 的范围内。对 SiO_2 颗粒的形状和结晶性没有特别的限定,由此合适的 SiO_2 颗粒可以根据例如生产成本来选择。

[0066] 质子传导性无机氧化物的比表面积优选为尽可能大,因为氧化物的表面作为质子传导性位点。然而,如果比表面积超过 $2000\text{m}^2/\text{g}$,难于处理和均匀合成无机氧化物。另一方面,如果比表面积小于 $10\text{m}^2/\text{g}$,所述无机氧化物可能得不到充分的质子传导性。因此,所述比表面积优选在 $10-2000\text{m}^2/\text{g}$ 范围内。

[0067] 在氧化物载体 B 和负载于其上的氧化物颗粒 A 中,颗粒 A 和载体 B 中的元素 X 和元素 Y 之比(X/Y)优选 0.0001-5 的范围内,更优选 0.01-1 的范围内。如果元素比(X/Y)小于 0.0001,由于负载颗粒 A 量少,不能形成足够的质子传导场,从而降低质子传导性。然而,如果元素比(X/Y)大于 5,负载颗粒 A 的量,含有元素 X 的氧化物颗粒 A 覆盖了质子传导场,因此削弱了质子传导性。

[0068] 在本发明中使用的质子传导性无机氧化物可通过例如以下步骤制备:将氧化物颗粒 A 的前体加载在氧化物载体 B 上,在氧化性气氛(如空气)中对得到的材料进行热处理。如果热处理温度低于 200°C ,难以将前体转化成氧化物颗粒 A,因而在氧化物颗粒 A 和氧化物载体 B 之间不能形成充分的化学键。因此,所得到的氧化物质子传导性低。另一方面,如

果所述温度高于 1000℃,所述颗粒常常烧结并生长从而降低比表面积,因此不能得到高的质子传导性。因此,热处理温度优选在 200 ~ 1000℃的范围内,但是,更优选在 400 ~ 800℃的范围内。在温度低于 200℃的情况下,必须进行长时间的热处理,因为即使所述前体可以转化为氧化物颗粒 A,氧化物颗粒 A 和氧化物载体 B 之间也难以形成键合。相反,在 1000℃附近的温度的情况下,由于容易形成键合,因此,利用短时间热处理即可合成质子传导性无机氧化物。

[0069] 质子传导性无机氧化物优选具有固体超强酸性。质子的离解度可用酸度来表示,固体酸的酸度可通过 Hammett 酸度函数 H_0 表示。例如,硫酸的 Hammett 酸度函数 H_0 为 -11.93。质子传导性无机氧化物优选具有由 $H_0 < -11.93$ 的 Hammett 酸度函数表示的固体超强酸性。如果最优化合成方法,本发明中氧化物超强酸的酸度可提高至 $H_0 = -20.00$ 。因此,氧化物超强酸的 Hammett 酸度函数 H_0 满足: $-20.00 < H_0 < -11.93$ 。固体超强酸的酸度可以通过指示剂进行的显色反应进行评价。可用的指示剂的实例包括:m-硝基甲苯 ($pK_a = -11.99$)、p-硝基氟苯 ($pK_a = -12.40$)、p-硝基氯苯 ($pK_a = -12.70$)、m-硝基氯苯 ($pK_a = -13.16$)、2,4-二硝基甲苯 ($pK_a = -13.75$)、2,4-二硝基氟代苯 ($pK_a = -14.52$)、1,3,5-三硝基苯 ($pK_a = -16.04$)。当吸附到固体超强酸表面上时,酸指示剂改变颜色。通过观察颜色的改变来评价酸度。然而,难以从指示剂的变色评价有色的氧化物超强酸如 SnO_2 的固体酸度。这种情况下,固体超强酸度也可以通过氨的程序升温脱附法 (TPD) 进行评价。TPD 方法包括以下步骤:使氨气吸附于固体酸试样上,加热试样以释放出氨气,测量并分析释放的氨量和温度。

[0070] 下文说明用于本发明使用的负载的催化剂。

[0071] 根据本发明的燃料电池阳极催化剂含有负载的催化剂,所述负载的催化剂包含导电性载体和负载于其上的细催化颗粒。

[0072] 所述细催化颗粒可随意地选自己知的燃料电池阳极催化剂,并通常含有 Pt 和 Ru 作为主要的催化剂元素。此外,可以引入辅助的催化元素以提高催化剂活性。在很多情况下,使用 Pt 和 Ru 的合金,因为 Pt 在氢的氧化和有机燃料的脱氢作用中都很有效,还因为 Ru 在防止 CO 中毒方面很有效。应当指出,如果 Ru 的含量过低,催化活性会降低。

[0073] 所述导电性载体可以是例如炭黑颗粒。然而,对传导性载体没有特别的限定,只要它们具有足够的电导率和稳定性以作为载体即可。例如,可以使用近来开发的纳米碳材料,如碳纳米颗粒、碳纳米纤维和碳纳米管等。此外,也可以使用导电陶瓷材料作为载体。

[0074] 下面说明制备本发明中使用的负载的催化剂的方法。

[0075] 可通过已知的方法如浸渍法、沉淀法和胶体法将细催化颗粒加载在导电性载体上。然而,那些方法往往不适于制备可氧化性足以与水反应的金属催化剂。在这种情况下,通常通过溅射法或蒸镀法直接将催化颗粒加载在传导性载体上。根据那些方法,可以容易地获得具有金属键的特定混合状态的催化剂。然而,对所述方法没有特别的限定,可通过任意方法将催化颗粒加载到导电性载体上。

[0076] 当所述细催化颗粒为纳米颗粒时,可以获得最高的催化活性。催化颗粒的平均颗粒尺寸优选为 10nm 或更小。如果超过 10nm,催化活性效率可能会显著地降低。平均颗粒尺寸更优选的范围是 0.5 ~ 10nm。如果平均尺寸小于 0.5nm,难以控制催化剂的合成过程,因而催化剂合成成本高。可以单独使用平均颗粒尺寸为 10nm 或更小的催化颗粒(初级颗

粒),也可以使用它们的聚集体(次级颗粒)。在此,所述平均颗粒尺寸是从XRD测定得到的波峰的半宽度计算得出。

[0077] 下面,对用于本发明的质子传导性有机聚合物粘合剂进行说明。

[0078] 质子传导性有机聚合物粘合剂优选是具有磺酸基的有机聚合物,因为其具有高的质子传导性。质子传导性聚合物的实例包括含有磺酸基的氟树脂,例如Nafion([商标],可购自DuPont)、FLEMION([商标],可购自AsahiGlass Co., Ltd.)和Ashiplex([商标],可购自Asahi Kasei Corporation)。然而,对有机聚合物没有特别的限定,只要具有磺酸基即可。

[0079] 根据本发明的一个实施方案的燃料电池阳极包含电极催化层。所述电极催化层包含:负载的催化剂,其包含导电载体和负载在所述导电载体上的细催化颗粒;在其表面上负载 SiO_2 的质子传导性无机氧化物;和质子传导性有机聚合物粘合剂。在本发明中,要求含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物($\text{SA}+\text{SiO}_2$)和负载的催化剂(C)的重量比($W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_{\text{C}}$) 在0.037-0.25的范围内;质子传导性有机聚合物粘合剂(P)和含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物($\text{SA}+\text{SiO}_2$)的重量比($W_{\text{P}}/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$) 在3.5-12的范围内;并且 SiO_2 和质子传导性无机氧化物(SA)的重量比($W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{SA}}$) 在0.1-0.5的范围内。如果 $W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_{\text{C}}$ 之比小于0.037,质子传导性降低,损害输出功率。另一方面,如果 $W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_{\text{C}}$ 大于0.25,导电性降低,损害输出功率。如果 $W_{\text{P}}/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$ 之比小于3.5,质子传导性降低,损害输出功率。另一方面,如果 $W_{\text{P}}/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$ 大于12,导电性降低,损害输出功率。通过优化负载的催化剂、质子传导性无机氧化物、及质子传导性有机聚合物粘合剂的重量比,可以显著改善燃料电池的性能,这在目前还是未知的。

[0080] 根据本发明的一个实施方案的膜电极组件包括:阳极(燃料电极)、阴极(氧化剂电极)、及置于所述阳极和所述阴极之间的质子传导性膜。此外,根据本发明的一个实施方案的燃料电池包括该膜电极组件。

[0081] 图1显示根据本发明的一个实施方案的燃料电池的剖视图。

[0082] 图1中,膜电极组件(下文中,有时称为“MEA”)12包括:阳极2、阴极3和质子传导性膜1。阳极2包含:扩散层4和设在其上的阳极催化层5。阴极3包含:另一个扩散层6和设在其上的阴极催化层7。阳极2和阴极3层叠在质子传导性膜1的相反面上,从而阳极催化层5和阴极催化层7彼此相对。

[0083] 例如,将MEA置于带氧化剂气体供给路径8的阴极支架9和带燃料供给路径10的阳极支架11之间,以形成如图1所示结构的单电池。

[0084] 阳极催化层5含有上述的负载的催化剂、质子传导性无机氧化物、和质子传导性有机聚合物粘合剂。所述负载的催化剂包含细催化颗粒和导电性载体。

[0085] 阳极催化层5含有负载的催化剂、质子传导性无机氧化物和用于将它们粘合在一起的质子传导性有机聚合物粘合剂。为了确保优化的质子传导,它们的含量优选满足上述条件。在长时间使用浓缩燃料例如100%的甲醇的情况下,质子传导性有机聚合物粘合剂经常会体积膨胀,从而不能充分粘合负载的催化剂和质子传导性无机氧化物而保持催化层。因此,可加入非质子传导性粘合剂以保持催化层。然而,由于非质子传导性粘合剂不具备导电性及质子传导性,因此,其可能会增大单个电池电阻或阻止反应物质的扩散,从而损害输出功率。考虑到这一点,基于催化层的总重量,非质子传导性粘合剂的含量优选

为 0-10%，更优选 0-5%。非质子传导性粘合剂的实例包括：聚四氟乙烯 (PTFE) 树脂及四氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (FEP) 树脂、四氟乙烯-氟烷基乙烯基醚共聚物 (PFA) 树脂。

[0086] 阴极催化剂层 7 含有阴极催化剂和质子传导性粘合剂。阴极催化剂可以使用例如 Pt。催化剂也可以负载在载体上，但不必要负载。

[0087] 扩散层 4 以及 6 可以是导电性多孔片，其可以由可渗透气体或液体的材料（例如碳布、碳纸）制成。

[0088] 所述阳极和阴极可以用公知的方法生产。例如，将上述材料混合并分散于水或有机溶剂（如醇）中以制备催化浆料，随后将该浆料涂敷于上述导电性多孔片上，干燥，并根据需要烧制而形成催化剂层。对分散方法不作特别的限定，可以使用例如溶解器、球磨机等。

[0089] 可以使用能够加热和 / 或加压的设备使电解质膜和电极接合，通常通过热压机进行。在该步骤中，加压温度高于在电极和电解质膜之间作为粘合剂使用的亲水性聚合物的玻璃化转变温度，通常是 100℃-400℃。加压压力取决于电极的硬度，但是通常是 5-200kg/cm² (19.6Mpa)。

[0090] 根据本发明的一个实施方案的燃料电池包含：上述的 MEA、向阳极供给燃料的构件、向阴极供给氧化剂的构件。所述燃料电池可以仅包含 1 个 MEA 或多个 MEA。多个 MEA 可使燃料电池输出高的电能。作为燃料，可以使用例如甲醇、乙醇、甲酸或含有它们中的至少一种的水溶液。

[0091] 其他优点和改变对本领域技术人员来说是显而易见的。因此，本发明在其更广的方面并不限于这里显示和描述的细节和典型实施方案。因此，在不脱离附加的权利要求书及其等同其所定义的本发明的精神和范围的情况下可以作各种改变。

实施例

[0092] 实施例 1

[0093] 首先，合成质子传导性氧化物。将 1.5g 氧化钒 V₂O₅ 溶解在 1000ml 氨水中。独立地，将 9g 氧化钛 TiO₂ 分散在 500ml 蒸馏水中。将 V₂O₅ 溶液和 TiO₂ 分散液混合，并往其中分散 3.0g 氧化硅 SiO₂。将获得的混合物在搅拌下加热至 80℃，以 100ml/小时的水蒸发速度进行蒸发。将残留物在 100℃ 的烘箱内干燥 12 小时从而得到粉末。在玛瑙研钵中粉碎后，将粉末置于氧化铝坩埚内，以 100℃/小时的升温速度加热至 500℃，再在 500℃ 保持 4 小时，以制备负载氧化钒的氧化钛和负载氧化钒的氧化硅。然后，用热水洗涤混合物以获得另一个负载氧化硅和氧化钒的混合物的氧化钛，其中氧化钒的钒 (X) 和氧化钛中的钛 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。对负载氧化硅和氧化钒的混合物的氧化钛进行 X 射线衍射分析。结果，观测到的所有衍射峰都归属于氧化钛，由此确认氧化钒和氧化硅具有非晶态结构。分别通过电感耦合等离子体发光分光分析法 (ICP-AES)、酸性指示剂或氨的程序升温脱附 (TPD) 和 BET 方法测定获得的粉末状质子传导性无机材料的元素比 (X/Y)、固体酸度和比表面积。得到的结果如表 1 所示。

[0094] 其后，从获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。搅拌并很好地分散 2g 负载 PtRu 的催化剂、0.24g 质子传导性无机氧化物、7.47g 20% Nafion ([商标]，可购自 DuPont)，3g 水和 3g 乙醇的混合物，以制备浆料。用电动涂布机 (control coater) 在已经过防水处理

的碳纸 (350 μm , 可购自 Toray Industries, Inc.) 上涂敷获得的浆料, 使其干燥以生产贵金属催化剂的负载密度为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 的阳极。含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 和负载的催化剂 (C) 的重量比 ($W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}/W_{\text{C}}$)、质子传导性有机聚合物粘合剂 (P) 和含 SiO_2 的质子传导性无机氧化物 ($\text{SA}+\text{SiO}_2$) 的重量比 ($W_{\text{P}}/W_{\text{SA}+\text{SiO}_2}$)、以及 SiO_2 和质子传导性无机氧化物 (SA) 的重量比 ($W_{\text{SiO}_2}/W_{\text{SA}}$) 如表 1 所示。

[0095] 实施例 2

[0096] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于用 2.4g 氧化钼 MoO_3 代替 1.5g 氧化钒 V_2O_5 , 将氧化硅 SiO_2 的量由 3.0g 变成 3.2g, 将加热温度由 500°C 变成 600°C , 以获得负载氧化硅和氧化钼的混合物的氧化钛作为质子传导性无机氧化物。氧化钼中的钼 (X) 和氧化钛中的钛 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。之后, 按与实施例 1 相同的方法由获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。

[0097] 实施例 3

[0098] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于用 4.0g 氧化钨 WO_3 代替 1.5g 氧化钒 V_2O_5 , 将氧化硅 SiO_2 的量由 3.0g 变成 3.5g, 将加热温度由 500°C 变成 700°C , 以获得负载氧化硅和氧化钨的混合物的氧化钛作为质子传导性无机氧化物。氧化钨中的钨 (X) 和氧化钛中的钛 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。之后, 按与实施例 1 相同的方法由获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。

[0099] 实施例 4

[0100] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于用 13g 氧化锆 ZrO_2 代替 9.0g 氧化钛 TiO_2 , 将氧化硅 SiO_2 的量由 3.0g 变成 4.2g, 以获得负载氧化硅和氧化钒的混合物的氧化锆作为质子传导性无机氧化物。氧化钒中的钒 (X) 和氧化锆中的锆 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。之后, 按与实施例 1 相同的方法由获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。

[0101] 实施例 5

[0102] 重复实施例 2 的步骤, 区别在于用 13g 氧化锆 ZrO_2 代替 9.0g 氧化钛 TiO_2 , 将氧化硅 SiO_2 的量由 3.2g 变成 4.2g, 以获得负载氧化硅和氧化钼的混合物的氧化锆作为质子传导性无机氧化物。氧化钼中的钼 (X) 和氧化锆中的锆 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。之后, 按与实施例 1 相同的方法由获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。

[0103] 实施例 6

[0104] 重复实施例 3 的步骤, 区别在于用 13g 氧化锆 ZrO_2 代替 9.0g 氧化钛 TiO_2 , 将氧化硅 SiO_2 的量由 3.5g 变成 4.7g, 以获得负载氧化硅和氧化钨的混合物的氧化锆作为质子传导性无机氧化物。氧化钨中的钨 (X) 和氧化锆中的锆 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。之后, 按与实施例 1 相同的方法由获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。

[0105] 实施例 7

[0106] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于用 17g 氧化锡 SnO_2 代替 9.0g 氧化钛 TiO_2 , 将氧化硅 SiO_2 的量由 3.0g 变成 5.4g, 以获得负载氧化硅和氧化钒的混合物的氧化锡作为质子传导性无机氧化物。氧化钒中的钒 (X) 和氧化锡中的锡 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。之后, 按与实施例 1 相同的方法由获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。

[0107] 实施例 8

[0108] 重复实施例 2 的步骤, 区别在于用 17g 氧化锡 SnO_2 代替 9.0g 氧化钛 TiO_2 , 将氧化

硅 SiO_2 的量由 3.2g 变成 5.6g, 以获得负载氧化硅和氧化钼的混合物的氧化锡作为质子传导性无机氧化物。氧化钼中的钼 (X) 和氧化锡中的锡 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。之后, 按与实施例 1 相同的方法由获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。

[0109] 实施例 9

[0110] 重复实施例 3 的步骤, 区别在于用 17g 氧化锡 SnO_2 代替 9.0g 氧化钛 TiO_2 , 将氧化硅 SiO_2 的量由 3.5g 变成 5.9g, 以获得负载氧化硅和氧化钨的混合物的氧化锡作为质子传导性无机氧化物。氧化钨中的钨 (X) 和氧化锡中的锡 (Y) 的元素比 X/Y 是 0.1。之后, 按与实施例 1 相同的方法由获得的质子传导性无机氧化物制备阳极。

[0111] 对比实施例 1

[0112] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于将质子传导性无机氧化物和 20% Nafion([商标], 可购自 DuPont) 溶液的量分别从 0.24g、7.47g 变成 0.05g、1.56g, 以制备阳极。

[0113] 对比实施例 2

[0114] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于将质子传导性无机氧化物和 20% Nafion([商标], 可购自 DuPont) 溶液的量分别从 0.24g、7.47g 变成 0.55g、17.1g, 以制备阳极。

[0115] 对比实施例 3

[0116] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于将 20% Nafion([商标], 可购自 DuPont) 溶液的量从 7.47g 变成 3.73g, 以制备阳极。

[0117] 对比实施例 4

[0118] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于将 20% Nafion([商标], 可购自 DuPont) 溶液的量从 7.47g 变成 16.8g, 以制备阳极。

[0119] 对比实施例 5

[0120] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于将氧化硅 SiO_2 的量从 3.0g 变成 0.1g, 以制备阳极。

[0121] 对比实施例 6

[0122] 重复实施例 1 的步骤, 区别在于将氧化硅 SiO_2 的量从 3.0g 变成 7.0g, 以制备阳极。

[0123] 对比实施例 7

[0124] 搅拌并很好地分散 3g 负载 PtRu 的催化剂、8g 纯水、15g 20% Nafion([商标], 可购自 DuPont) 溶液和 10g 乙醇的混合物, 以制备浆料。用电动涂布机在已经过防水处理的碳纸 (350 μm , 可购自 Toray Industries, Inc.) 上涂敷获得的浆料, 使其干燥以制备贵金属催化剂的负载密度为 $1\text{mg}/\text{cm}^2$ 的阳极。

[0125] 上述获得的每个阳极与标准阴极 (包含负载在炭黑上的 Pt 催化剂, 可购自 Tanaka Kikinzoku Kogyo KK) 配对。用以下所示的方法制造燃料电池电极、膜电极组件、及单电池, 并进行评价。

[0126] (阴极)

[0127] 首先, 搅拌并很好地分散 2g Pt 负载的催化剂、5g 纯水、5g 20% Nafion([商标], 可购自 DuPont) 溶液和 20g 2- 乙氧基乙醇, 制成浆料。在已经过防水处理的碳纸 (350 μm , 可购自 Toray Industries, Inc.) 上, 用电动涂布机涂敷获得的浆料, 使其干燥, 制成贵金属催化剂的负载密度为 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 的阴电极。

[0128] (膜电极组件的制造)

[0129] 将阳极和阴极分别切为 $3.2 \times 3.2\text{cm}$ 的正方形块, 以使电极面积为 10cm^2 。在阴极

和阳极之间放置作为质子传导性聚合物膜的 Nafion117([商标],可购自 DuPont) 的膜,在 125℃和 30kg/cm² 的压力下进行热压 10 分钟,以获得膜电极组件。

[0130] 组合该膜电极组件和流路板(delivery plate),制成燃料直接供给型固体聚合物电解质型燃料电池的单电池。使单电池维持于 65℃下,以 0.6ml/min 的流量向阳极供给作为燃料的 1M 甲醇水溶液,以 200ml/min 的流量向阴极供给空气,以 150mA/cm² 的电流密度发电 30 分钟。然后测定电池电压。测量结果如表 1 所示。

[0131] 基于表 1 所示结果,用包含含有负载的催化剂和质子传导性有机聚合物粘合剂的阳极的对比 MEA(对比实施例 7),与本发明(实施例 1-9)的 MEA 相比,本发明的 MEA 的实施例每一个包含的阳极都进一步含有质子传导性无机氧化物。结果发现,实施例 1-9 的 MEA 显示的电压比对比实施例 7 的 MEA 的电压高。

[0132] 另外,将实施例 1 与对比实施例 1 和 2 相比,对比实施例 1 和 2 中含 SiO₂ 的质子传导性无机氧化物(SA+SiO₂)和负载的催化剂(C)的重量比(W_{SA+SiO_2}/W_C)不在 0.037-0.25 的范围内。结果发现,实施例 1 在电池电压方面优于对比实施例 1 和 2。此外,将实施例 1 与对比实施例 3 和 4 相比,对比实施例 3 和 4 中质子传导性有机聚合物粘合剂(P)和含 SiO₂ 的质子传导性无机氧化物(SA+SiO₂)的重量比(W_P/W_{SA+SiO_2})不在 3.5-12 的范围内。结果发现,实施例 1 在电池电压方面也优于对比实施例 3 和 4。此外,将实施例 1 与对比实施例 5 和 6 相比,对比实施例 5 和 6 中 SiO₂ 和质子传导性无机氧化物(SA)的重量比(W_{SiO_2}/W_{SA})不在 0.1-0.5 的范围内。结果发现,实施例 1 在电池电压方面还优于对比实施例 5 和 6。

[0133]

表 1

	质子传导性无机化合物 (SA)		比表面积 (m ² /g)	酸度函数 H ₀	W _{SA+SiO₂} /W _C	W _P /W _{SA+SiO₂}	W _{SiO₂} /W _{SA}	电压(V)
	含元素 X 的 化合物 A	含元素 X 的 化合物 B						
实施例 1	V ₂ O ₅	TiO ₂	101	-12.7	0.12	6.2	0.3	0.49
实施例 2	MoO ₃	TiO ₂	100	-13	0.12	6.2	0.3	0.49
实施例 3	WO ₃	TiO ₂	99	-13.16	0.12	6.2	0.3	0.5
实施例 4	V ₂ O ₅	ZrO ₂	100	-13.75	0.12	6.2	0.3	0.5
实施例 5	MoO ₃	ZrO ₂	101	-14	0.12	6.2	0.3	0.5
实施例 6	WO ₃	ZrO ₂	102	-14.5	0.12	6.2	0.3	0.51
实施例 7	V ₂ O ₅	SnO ₂	100	-15	0.12	6.2	0.3	0.51
实施例 8	MoO ₃	SnO ₂	99	-15.8	0.12	6.2	0.3	0.51
实施例 9	WO ₃	SnO ₂	100	-16.04	0.12	6.2	0.3	0.52
对比实施例 1	V ₂ O ₅	TiO ₂	100	-12.7	0.025	6.2	0.3	0.3
对比实施例 2	V ₂ O ₅	TiO ₂	101	-12.7	0.275	6.2	0.3	0.38
对比实施例 3	V ₂ O ₅	TiO ₂	101	-12.7	0.12	3.1	0.3	0.39
对比实施例 4	V ₂ O ₅	TiO ₂	100	-12.7	0.12	14	0.3	0.4
对比实施例 5	V ₂ O ₅	TiO ₂	60	-12.7	0.12	6.2	0.01	0.3
对比实施例 6	V ₂ O ₅	TiO ₂	100	-12.7	0.12	6.2	0.7	0.36
对比实施例 7	-	-	-	-	-	-	-	0.43

[0134] 如上所述,本发明可以提供一种能够供给高输出功率的燃料电池。

[0135] 本发明不以任何方式局限于上述实施方案。应当理解,本领域技术人可在不脱离

本发明范围和精神的情况下对实施方案进行变化和修改。另外,上述实施方案中公开的多个组件可以任选地组合,以形成本发明的各种实施方案。例如,也可以从实施方案所示的全部组件中删除几个组件。另外,也可以适当的组合不同实施方案的组件。

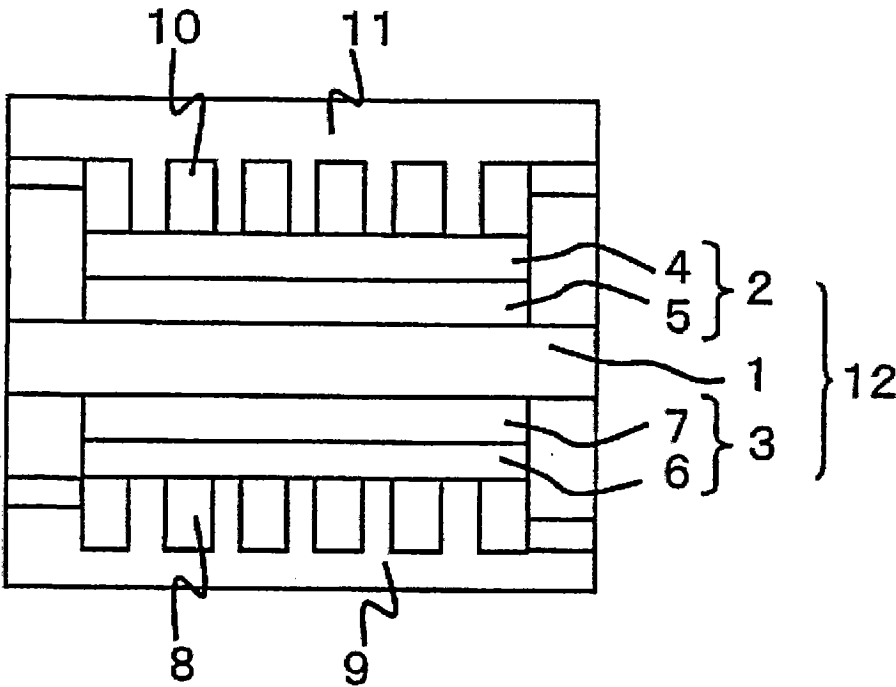


图 1