

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510004155.3

H01M 8/00

H01M 4/94

H01M 4/92

H01M 8/10

H01M 8/04

H01M 8/22

H01M 4/88

[43] 公开日 2005 年 7 月 13 日

[11] 公开号 CN 1638176A

[22] 申请日 1994.10.18

[21] 申请号 200510004155.3

分案原申请号 01135489.5

[71] 申请人 南加州大学

地址 美国加利福尼亚州

共同申请人 加州理工学院

[72] 发明人 S·苏兰普迪 S·R·纳兰亚南

E·范莫斯 H·A·弗兰克

G·哈尔帕特 G·A·奥拉

G·K·S·普拉克斯

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

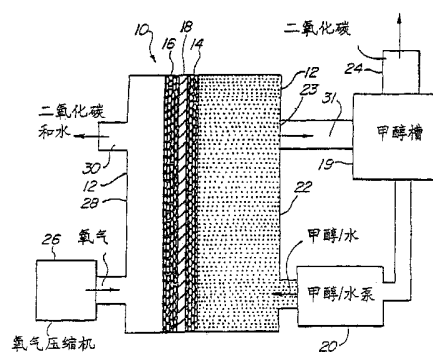
代理人 李连涛

权利要求书 7 页 说明书 24 页 附图 13 页

[54] 发明名称 有机燃料电池及其运行方法和电极制作方法

[57] 摘要

提供了一种使用一种固体电解质膜(18)的液体有机燃料电池(10)。一种有机燃料例如甲醇/水混合物循环经过电池的阳极(14)，而氧气或空气循环经过阴极(16)。电池电解质膜优选由 Nafion™ 制成。同时，提供了一种改善碳电极结构性能的方法，其中一种大表面碳粒/Teflon™ 粘合剂结构浸入到 Nafion™/甲醇槽液中以用 Nafion™ 浸渍电子。描述了一种制造此燃料电池阳极的方法，其中金属合金从含有全氟辛基磺酸的溶液中沉积到电极上。还描述了一种含有此种酸的燃料添加剂和新的有机燃料。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种燃料电池，包含：
多个电极，包括阳极和阴极；
电解质；
- 5 燃料连接部分，其运行使不含酸性电解质的有机燃料循环，与阳极接触；
第二连接部分，使空气循环，与阴极接触；并且
其中至少一个所述电极包括能够润湿所述有机燃料的结构。
2. 权利要求1的燃料电池，其中所述阴极是气体扩散电极。
- 10 3. 权利要求1的燃料电池，其中所述阴极包括与其相关的含铂催化剂。
4. 权利要求1的燃料电池，其中所述阴极是在碳裱褙纸上形成的，并且所述催化剂是以0.5-4 mg/cm²的担载量在碳裱褙纸上形成的。
5. 权利要求1的燃料电池，其中所述电解质是夹在所述阳极和所述
15 阴极之间的质子传导固体聚合物电解质。
6. 权利要求5的燃料电池，其中所述电解质具有足够低的水含量，以降低燃料的渗透性而在阳极与阴极间穿越。
7. 权利要求6的燃料电池，其中所述电解质是全氟化磺酸聚合物膜。
8. 权利要求1的燃料电池，其中所述至少一个电极是阳极。
- 20 9. 权利要求8的燃料电池，其中所述阳极是多孔的。
10. 权利要求8的燃料电池，其中所述结构是促进均匀润湿的添加剂。
11. 权利要求10的燃料电池，其中所述阳极是多孔的，并且所述添加剂促进阳极内孔的均匀润湿。
- 25 12. 权利要求10的燃料电池，其中所述添加剂是离聚物添加剂。
13. 权利要求1的燃料电池，它还包含水再循环系统，用于从所述燃料电池的副产物中回收水。
14. 权利要求13的燃料电池，其中所述水再循环系统包括二氧化碳和水交换器，用于分离二氧化碳和水。
- 30 15. 权利要求5的燃料电池，其中所述阳极、所述阴极和所述电解质形成复合层状结构。
16. 权利要求1的燃料电池，其中所述燃料是含甲醇的燃料。

17. 一种形成燃料电池的方法，包括：
得到用于形成阳极结构的裱褙材料；
在阳极中形成添加剂，促进阳极的均匀润湿；
向阳极加入电解质；
- 5 将阳极与包括电解质的固体膜连接，并将所述电解质膜与阴极连接；和
通过流入实质上不含酸性电解质的有机燃料，使其与阳极接触来进行化学反应。
18. 权利要求17的方法，其中所述流入包括使甲醇流向阳极。
- 10 19. 权利要求17的方法，其中所述阳极是多孔的，并且所述添加剂也在孔内。
20. 权利要求17的方法，其中所述形成添加剂包括向阳极加入离聚物，以及挥发与离聚物有关的醇的残留物。
21. 权利要求17的方法，其中所述形成添加剂包括用所述电催化剂
- 15 2-10%重量的离聚物添加剂浸渍。
22. 权利要求17的方法，其中所述电解质膜是全氟化磺酸聚合物膜。
23. 权利要求17的方法，其中所述阴极是气体扩散电极。
24. 权利要求17的方法，其中所述有机燃料是含甲醇的燃料。
25. 一种燃料电池，包括：
- 20 多个电极，包括阳极和阴极；
固体电解质；
第一连接部分，其运行使不含酸性电解质的有机燃料循环，与阳极接触；
第二连接部分，使空气与阴极接触；以及
- 25 气体分离器，其运行以接收来自燃料电池的出产物，并将所述出产物中的气体与所述出产物中的液体分离。
26. 权利要求25的燃料电池，它还包括回收单元，用于从所述出产物中回收水。
27. 权利要求25的燃料电池，其中所述气体分离器将二氧化碳与水
- 30 分离。
28. 权利要求25的燃料电池，其中所述气体分离器运行使出产物中的气体积聚，并排放所述气体。

29. 权利要求25的燃料电池，其中所述气体分离器包括微孔材料。
30. 权利要求25的燃料电池，其中所述气体分离器包括一种允许气体透过但不允许水透过的材料。
31. 权利要求25的燃料电池，其中所述气体分离器是一个静态系统，
5 允许气泡朝着出口垂直上升。
32. 权利要求31的燃料电池，其中所述气体分离器还包括热交换器，用于使液体下降。
33. 权利要求25的燃料电池，其中所述阴极是带有电催化剂颗粒的气体扩散阴极。
- 10 34. 权利要求33的燃料电池，其中所述阴极用有助于除去水的材料处理。
35. 权利要求34的燃料电池，其中所述材料是疏水材料。
36. 权利要求34的燃料电池，其中所述材料是TeflonTM。
37. 权利要求36的燃料电池，其中所述阴极含10-50%重量的
15 TeflonTM。
38. 权利要求34的燃料电池，其中所述阴极以有效产生三相边界的担载量含有所述材料。
39. 权利要求25的燃料电池，其中所述有机燃料是含甲醇的燃料。
40. 一种运行燃料电池的方法，包括：
20 将实质上不含酸性电解质燃料的有机燃料循环至阳极，并将空气循环至阴极，以进行电化学反应，产生电流，并产生包括水和气体的出产物；和
分离所述出产物中的气体和水。
41. 权利要求40的方法，它还包括在所述分离之后再循环水。
- 25 42. 权利要求41的方法，其中所述气体包括二氧化碳。
43. 权利要求40的方法，其中所述分离包括使用一种允许气体透过而不允许液体透过的材料来分离所述水与气体。
44. 权利要求40的方法，其中所述阴极是其中具有电极催化剂颗粒的气体扩散电极。
- 30 45. 权利要求44的方法，其中所述阴极用疏水性材料处理以帮助除去所有的水。

46. 权利要求45的方法，其中所述阴极以有效维持三相边界的量含有所述疏水性材料。
47. 权利要求40的方法，其中所述有机燃料是含甲醇的燃料。
48. 一种燃料电池，包含：
- 5 复合层状结构，包括阳极、阴极和在所述阳极与阴极之间的固体电解质，并适于用实质上不含酸性电解质的有机燃料运行；
气体分离器，与所述阴极相邻，其运行以分离气体和液体。
49. 权利要求48的燃料电池，它还包含：
- 用于将所述有机燃料循环至所述阳极的装置；
- 10 用于将气体循环至所述阴极的装置；并且
其中所述气体分离器运行以将电化学反应后燃料电池出产物中的气体与液体分离。
50. 权利要求48的燃料电池，它还包含燃料供给装置，其向所述阳极供给所述有机燃料，以进行电化学反应。
- 15 51. 权利要求50的燃料电池，其中所述气体分离器是气体能渗透而液体不能渗透的材料。
52. 权利要求51的燃料电池，其中所述材料是微孔材料。
53. 权利要求48的燃料电池，其中所述阴极经过处理，以减少液体向所述阴极的渗透。
- 20 54. 权利要求52的燃料电池，其中所述阴极以有效产生三相边界的担载量含有疏水性材料。
55. 权利要求49的燃料电池，其中所述有机燃料是含甲醇的燃料。
56. 一种燃料电池，包含：
- 复合层状结构，包括阳极、阴极和在所述阳极与阴极之间的固体电
- 25 解质，并适于用实质上不含酸性电解质的有机燃料运行而发生化学反应，产生电流并释放出水；和
水回收系统，用于从所述阴极的区域回收水，并将回收的水再引入所述阳极的区域。
57. 权利要求56的燃料电池，其中所述水回收系统包括冷凝器，其
- 30 将所述阴极区域内的水蒸气冷凝。

58. 权利要求56的燃料电池，其中所述阳极经过处理，以增加燃料的渗透性，允许阳极的结构被燃料润湿，并且所述膜经过选择，以使其具有降低的对燃料的渗透性。
59. 权利要求58的燃料电池，其中所述阳极用离聚物添加剂处理。
- 5 60. 权利要求58的燃料电池，其中所述阳极是多孔的，并且用离聚物添加剂处理阳极和阳极中的孔。
61. 权利要求56的燃料电池，其中所述有机燃料是含甲醇的燃料。
62. 一种燃料电池，包含：
复合层状结构，包括阳极、阴极和在所述阳极与阴极之间的质子传
10 导固体聚合物电解质，并适于用实质上不含酸性电解质的有机燃料运行而发生化学反应，产生电流并释放出水；
其中所述质子传导固体聚合物电解质膜的厚度小于0.5 mm。
63. 权利要求62的燃料电池，它还包含水回收系统，用于从所述阴极的区域回收水，并将回收的水再引入所述阳极的区域。
- 15 64. 权利要求62的燃料电池，其中所述阴极是多孔的。
65. 权利要求62的燃料电池，其中所述阳极经过处理，以增加其被有机燃料润湿的能力。
66. 权利要求62的燃料电池，它还包含燃料槽，其中含有甲醇燃料。
67. 一种燃料电池，包含：
20 复合层状结构，包括阳极、阴极和在所述阳极与阴极之间的质子传导固体聚合物电解质，并适于用实质上不含酸性电解质的有机燃料运行而发生化学反应，产生电流并释放出水；
其中各个膜的离子电导率都大于 $1 \text{ ohm}^{(-1)} \text{ cm}^{(-1)}$ 。
68. 权利要求67的燃料电池，它还包含水回收系统，用于从所述阴
25 极的区域回收水，并将回收的水再引入所述阳极的区域。
69. 权利要求67的燃料电池，其中所述阴极是多孔的。
70. 权利要求67的燃料电池，其中所述阳极经过处理，以增加其被有机燃料润湿的能力。
71. 权利要求67的燃料电池，它还包含燃料槽，其中含有甲醇燃料。
- 30 72. 一种燃料电池，包含：

复合层状结构，包括阳极、阴极和在所述阳极与阴极之间的质子传导固体聚合物电解质，并适于用实质上不含酸性电解质的有机燃料运行而发生化学反应，产生电流并释放出水；

5 至少一个燃料室，用于在其中容纳所述燃料，所述燃料室的表面是不耐酸的；

其中至少一个电极具有电催化剂添加剂，以及占电催化剂添加剂2-10%重量的离聚物添加剂。

73. 权利要求72的燃料电池，它还包含水回收系统，用于从所述阴极的区域回收水，并将回收的水再引入所述阳极的区域。

10 74. 权利要求72的燃料电池，其中所述阴极是多孔的。

75. 权利要求72的燃料电池，其中所述阳极经过处理，以增加其被有机燃料润湿的能力。

76. 权利要求72的燃料电池，它还包含燃料槽，其中含有甲醇燃料。

77. 一种燃料电池，包含：

15 复合层状结构，包括阳极、阴极和在所述阳极与阴极之间的质子传导固体聚合物电解质，并适于用实质上不含酸性电解质的有机燃料运行而发生化学反应，产生电流并释放出水；

其中所述阳极用四氟乙烯和全氟乙烯醚磺酸的共聚物处理，以增加被有机燃料润湿的能力。

20 78. 权利要求77的燃料电池，它还包含水回收系统，用于从所述阴极的区域回收水，并将回收的水再引入所述阳极的区域。

79. 权利要求77的燃料电池，其中所述阴极是多孔的。

80. 权利要求77的燃料电池，其中所述阳极中的孔也经过处理，以增加润湿性。

25 81. 权利要求77的燃料电池，它还包含燃料槽，其中含有甲醇燃料。

82. 一种燃料电池，包含：

复合层状结构，包括阳极、阴极和在所述阳极与阴极之间的质子传导固体聚合物电解质，并适于用实质上不含酸性电解质的有机燃料运行而发生化学反应，产生电流并释放出水；

30 用于降低燃料在所述复合层状结构中穿越的装置，使用至少一种所述电极和所述质子传导聚合物电解质。

83. 权利要求82的燃料电池，它还包含水回收系统，用于从所述阴极的区域回收水，并将回收的水再引入所述阳极的区域。
84. 权利要求82的燃料电池，其中所述阴极是多孔的。
85. 权利要求82的燃料电池，其中所述阳极也经过处理，以增加其
5 被有机燃料润湿的能力。
86. 权利要求82的燃料电池，它还包含燃料槽，其中含有甲醇燃料。
87. 一种方法，包括：
在燃料电池中进行电化学反应，包括将实质上不含酸性电解质的有机燃料引入阳极的区域，进行化学反应以产生电流并释放出水 and 气体；
10 和
在所述阴极的区域，分离所述水和气体，并将回收的水再引入所述阳极的区域。
88. 权利要求87的方法，其中所述分离包括使用被动系统来分离水和气体。
- 15 89. 权利要求87的方法，其中所述分离包括使用仅通过水或气体之一的材料。
90. 权利要求89的方法，其中所述使用材料包括使用微孔材料。
91. 权利要求88的方法，它还包括一个冷凝器，将所述阴极区域的水蒸气冷凝。
- 20 92. 权利要求87的方法，其中所述进行电化学反应包括电化学处理含甲醇的燃料。
93. 权利要求92的方法，它还包括处理阳极，以改善被含甲醇的燃料润湿的能力。
94. 权利要求92的方法，它还包括用电化学催化剂材料处理至少一
25 种所述阳极和/或阴极。
95. 权利要求94的方法，其中所述电化学催化剂材料是含铂材料。

有机燃料电池及其运行方法和电极制作方法

5 本申请是2001年10月10日提交的申请号为01135489.5(申请日为1994年10月18日)的题为“加工由粘合剂担载的大表面碳粒子构成的碳结构的方法”的申请的分案申请。申请01135489.5为申请号为CN94195212.6(申请日是1994年10月18日)的题为“有机燃料电池及其运行方法和电极制作方法”申请的分案申请。

发明来源

10 这里描述的本发明是在NASA合同工作的进行中完成的，并且符合公共法律96-517(35 USC 202)的条款，其中立约人已选定保留所有权。

技术领域

本发明一般地涉及有机燃料电池和具体地是液体供料有机燃料电池。

技术背景

15 燃料电池是电化学电池，其中来自于燃料氧化反应的自由能转化为电能。在有机/空气燃料电池中，有机燃料例如甲醇、甲醛或甲酸在阳极上被氧化成二氧化碳，而空气或氧气在阴极上被还原成水。应用有机燃料的燃料电池对于固定和便携式应用特别具有吸引力，部分原因是有机燃料的高比能，例如甲醇的比能为6232Wh/kg。

20 两种类型的有机/空气燃料电池通常是已知的：

1. 一种“间接”或“重整器”燃料电池，其中有机燃料被催化重整并加工成不含有一氧化碳的氢气，如此得到的氢气在燃料电池的阳极上氧化。

25 2. 一种“直接氧化”燃料电池，其中有机燃料不经过任何预化学改性而直接加到燃料电池中，在阳极上被氧化。

直接氧化燃料电池不需要燃料的处理步骤。这样，直接氧化燃料电池比间接燃料电池提供了相当大的重量和体积优势。直接氧化燃料电池应用有机燃料的蒸汽或液体供料。有前途的现有技术直接氧化燃料电池典型地使用液体供料设计，其中有机燃料和硫酸电解质的液体混合物循环经过燃
30 料电池的阳极。

在现有技术的直接甲醇燃料电池中，硫酸电解质的应用存在几个问题。高腐蚀性硫酸的应用使燃料电池的结构材料受到了巨大的限制。典型地，需要昂贵的抗腐蚀性材料。在燃料电池中产生的硫酸根阴离子在

电催化剂上具有强的吸附倾向，因此，阻碍了燃料的电氧化作用的动力学并导致燃料电极的差性能。同时，硫酸在温度高于80°C时就开始降解并且降解产物通常含有能够使电催化剂中毒的硫。在多电池组中，应用硫酸电解质可导致寄生旁路电流。

- 5 直接和间接型燃料电池的实例描述于美国专利号：3,013,908、3,113,049、4,262,063、4,407,905、4,390,603、4,612,261、4,478,917、4,537,840、4,562,123和4,629,664中。

例如，美国专利3,013,908和3,113,049描述了应用硫酸电解质的液体供料直接甲醇燃料电池。美国专利4,262,063、4,390,603、4,478,917和
10 4,629,664描述了硫酸基甲醇燃料电池的改进，其中一种高分子量电解质或一种固体质子导电膜作为一种离子导电层而插入到阴极和阳极之间以降低从阳极到阴极的有机燃料的穿越。虽然应用离子导电层有助于降低穿越，但是离子导电层仅能与硫酸电解质结合使用。于是，燃料电池具有上述用硫酸作为电解质的各种缺点。

- 15 鉴于上述与应用硫酸作为电解质有关的问题，希望提供一种不需要硫酸作电解质的液体供料燃料电池。

除了液体供料燃料电池的运行特性的改进外，用于这样的燃料电池中的大表面电催化电极的常规制造方法也需要改进。制造燃料电池电极的现有方法是一个相当耗费时间并且费用较大的方法。具体地，首先电
20 极制造需要通过一种化学方法制备一种大表面碳担载合金粉末，此化学方法通常需要大约24小时。一旦制备完毕，碳担载合金粉末与Teflon™粘合剂结合并涂敷到碳纤维基载体上而得到气体扩散电极。为了使杂质从Teflon™粘合剂挥发并得到纤维体的Teflon™基质，电极被加热到200-300°C。在加热步骤中，可能发生电催化剂的氧化和熔结，导致电极表
25 面的活性降低。这样，电极在使用前经常需要重新活化。

通过常规方法制造的电极通常也是气体扩散型的，并且因为电极不能够被液体燃料完全润湿而不能够有效地应用到液体供料型燃料电池中。一般来说，应用在液体供料型燃料电池的燃料氧化电极（阳极）的结构和性能与气体/蒸气供料燃料电池例如氢气/氧气燃料电池是完全不同的。应用于液体供料燃料电池的电极结构应是多孔状的并且液体燃料
30 溶液应湿润所有孔隙。应从反应区域有效地释放在燃料电极上放出的二

氧化碳。对于液体供料燃料电池，甚至对于使用硫酸电解质的液体供料燃料电池来说，电极的完全润湿是一个主要问题。

可以理解，希望提供制造电极的改进的方法，特别对于应用于液体供料燃料电池的电极而言，也希望设计出将原来适用于气体供料燃料电池的电极加以修改而用于液体供料燃料电池的方法。

除了改进液体供料燃料电池自身和提供制造燃料电池电极的改进方法外，也希望提供新的有效燃料。一般来说，希望提供在燃料电池中可清洁、有效地进行电氧化液化的液体燃料。一般来说，在直接氧化燃料电池中，有机燃料的有效使用取决于有机化合物在燃料电池中的阳极氧化容易程度。常规有机燃料例如甲醇的电氧化是相当困难的，尤其是，有机化合物例如甲醇的电氧化作用包括多个电子的转移并且是一个具有几个中间步骤的强受阻过程。这些步骤包括燃料分子的离解吸附作用以形成比较容易氧化的活性表面物种。容易的离解吸附作用和表面反应通常决定了电氧化作用的轻易性。其他常规燃料例如甲醛较易氧化，但是也具有其它缺点。例如，甲醛是高毒性的。同时，甲醛特别易溶于水，因此可穿越到达燃料电池的阴极，这样就降低了燃料电池的性能。其他常规有机燃料例如甲酸是腐蚀性的。进一步说，许多常规有机燃料使燃料电池的电极在电氧化过程中中毒，因此阻止了连续运行。可以理解，希望提供改进的燃料，特别对于应用于液体供料燃料电池的燃料，此改进燃料能克服常规有机燃料例如甲醇、甲醛和甲酸的缺点。

发明概述

本发明的一般目的是提供一种改进的直接型液体供料燃料电池。本发明的一个具体目的是提供一种不需要硫酸电解质的直接型液体供料燃料电池。本发明的另一个具体目的是得到应用于液体供料燃料电池的完全润湿电极。而本发明的另一个具体目的是提供一种改进的润湿应用于具有硫酸电解质的燃料电池电极的方法。本发明的另一个具体目的是提供应用于液体供料燃料电池的改进燃料。

提供一种不需要硫酸电解质的改进的液体供料直接燃料电池的目的部分是通过使用与多孔状并且能够润湿燃料的电池型阳极结合的固体聚合物电解质膜而达到的。在改进液体供料燃料电池中，电池型阳极结构

和阴极粘合在能形成膜电极部件的固体聚物质子传导膜的任一側。基本上不含硫酸的甲醇和水的溶液循环经过部件的阳极一側。

使用一种固体聚合物膜部分是因为这种膜具有极好的电化学和机械稳定性、高的离子传导性，并且能够起到电解质和分离器的双重作用。

- 5 同时，与在电极/硫酸界面相比，甲醇的电氧化和空气或氧气的电还原的动力学在电极/膜电解质界面更容易。膜的应用允许燃料电池在高至120°C的温度下运行。由于燃料和水的溶液基本上不含有硫酸，因此没有必要在燃料电池和它的辅助设备中应用昂贵的抗腐蚀元件。同时，在燃料和水溶液中缺乏导电离子基本上消除了多电池组的任何寄生旁路电流，而当使用硫酸电解质时就存在导电离子。

10 固体聚合物电解质优选质子传导阳离子交换膜，例如全氟化磺酸聚合物膜，NafionTM。NafionTM是四氟乙烯和全氟乙基醚磺酸的共聚物。也可以使用改性的全氟化磺酸聚合物膜、聚烷基磺酸膜和两种或多种质子交换膜的复合材料。

- 15 阳极优选地由贵重和非贵重金属的铂基合金的大表面粒子形成。二元和三元组合物能够用于有机燃料的电氧化。组成为10-90%铂原子的铂-钌合金对于甲醇的电氧化是优选的阳极电催化剂。合金粒子或是细碎金属粉末的形式即“非担载的”，或是担载在大表面碳材料上。

- 20 常规燃料电池阳极结构（气体扩散型）不适用于液体供料型有机/空气燃料电池。这些常规电极具有差的燃料润湿性能。这些常规电极通过给它们包覆能够提高它们的润湿性能的物质而改性以便应用于液体供料型燃料电池中。具有1000或更高当量的NafionTM是优选的物质。添加剂降低了液体/催化剂界面的界面张力并且使电极孔隙和粒子被燃料与水的溶液均匀润湿，导致加强了电催化剂的利用。除改善润湿性能外，
- 25 NafionTM添加剂也能够使固体电解质膜具有离子连续性并使燃料氧化反应产生的质子或水合氢离子高效传递。进一步说，添加剂使二氧化碳更容易从电极的孔隙中释放。通过使用全氟化磺酸作为添加剂，使阴离子基团不能被强烈地吸附在电极/电解质的界面上。结果，甲醇电氧化作用动力学比在硫酸电解质中更容易。其他具有理想性能的亲水质子传导
- 30 添加剂包括蒙脱土、烷氧基纤维素、环糊精、沸石混合物和磷酸氢铝。

改进用于液体供料燃料电池中运行的电极的目的部分是通过在制造电极时使用的电沉积浴中应用了全氟辛基磺酸作添加剂而实现的。一种

使用全氟辛基磺酸添加剂的电沉积方法包括在含有金属盐的槽液中安装一个大表面碳电极结构，在槽液中安装阳极和在阳极和阴极之间加一电压直到理想量的金属沉积在电极上的步骤。金属在电极上沉积完毕后，电极从槽液中取出并在去离子水中洗涤。

- 5 优选地，金属盐包括氯铂酸(hydrogen hexachloroplatinate)和五氟水合钨酸钾。阳极由铂构成。碳电极结构包括与聚四氟乙烯结合的大表面碳粒，聚四氟乙烯以商标TeflonTM出售。

在含有硫酸电解质的液体供料燃料电池中提供完全润湿电极的目的是通过使用全氟辛基磺酸作为一种加到燃料电池的燃料混合物中的添加剂实现的。优选地，全氟辛基磺酸加到有机燃料和水的混合物中的浓度为0.001 - 0.1 M。

提供用于有机燃料电池的新燃料的一般目的是通过使用三甲氧基甲烷、二甲氧基甲烷或三噁烷而实现的。在燃料电池中，所有三种新燃料能被高速氧化成二氧化碳和水而不使电极中毒。进一步说，三甲氧基甲烷、二甲氧基甲烷或三噁烷都不是腐蚀性的。这三种新燃料的氧化速率基本相同于或好于常规有机燃料的氧化速率。例如，在相同温度下，二甲氧基甲烷的氧化速率比甲醇的氧化速率高。三噁烷的氧化速率基本相同于甲醛的氧化速率。但是，三噁烷具有比甲醛高得多的分子量，因此，三噁烷分子不能与甲醛分子一样容易地穿越到达燃料电池的阴极。

20 三甲氧基甲烷、二甲氧基甲烷和三噁烷可以应用于具有上述任何改进的燃料电池中。但是，改进的燃料也可以有利地用在其它有机燃料电池中，包括完全常规燃料电池。

这样上述本发明的各种一般目的得以实现。由下述的详述显然可以看出本发明的其它目的和优点。

25

附图简述

在考察了以下详述和附图后，本发明的目的和优点将变得更明显，其中：

30 图1提供了一种根据本发明的优选实施方案而具体化的具有固体聚合物膜的改进的液体供料有机燃料电池的示意表示。

图2提供了一种使用图1的改进液体供料有机燃料电池的多电池燃料系统的示意表示。

图3是表示在液体有机燃料中固体聚合物膜电解质和硫酸电解质的性能的曲线图。

5 图4是表示对于甲醇/空气和甲醇/氧气组合物而言，图1的液体供料燃料电池的性能的曲线图。

图5是表示燃料浓度对图1的液体供料燃料电池的性能的影响的曲线图。

10 图6是表示在图1的燃料电池中燃料电极和阴极的极化行为的曲线图。

图7是表示一种制造用于液体供料电池中的含有亲水质子传导离聚物添加剂的电极的方法的方框图。

图8是表示在电极上甲醇氧化的极化特性的曲线图，此电极含有离聚物添加剂并且根据图7所示的方法制备。

15 图9是表示一种在电沉积槽液中应用全氟辛基磺酸制造电极的方法的方框图。

图10示意表示一种用于进行图9方法的电化学电池。

图11表示使用图9方法制造的电极的极化曲线。

20 图12是表示使用硫酸电解质和用全氟辛基磺酸作为燃料添加剂的燃料电池的极化曲线的曲线图。

图13是表示在含有硫酸电解质的半电池中使用二甲氧基甲烷作为燃料的燃料电池对于不同燃料浓度的极化曲线的曲线图。

图14是表示在含有硫酸电解质的半电池中使用二甲氧基甲烷作为燃料的燃料电池对于不同温度和浓度的极化曲线的曲线图。

25 图15是表示对于使用二甲氧基甲烷作为燃料的图1的燃料电池的电池电压随电流密度的变化的曲线图。

图16是表示在含有硫酸电解质的半电池中使用三甲氧基甲烷作为燃料的燃料电池对于不同燃料浓度的极化曲线的曲线图。

30 图17是表示在含有硫酸电解质的半电池中使用三甲氧基甲烷作为燃料的燃料电池对于不同温度和浓度的极化曲线的曲线图。

图18是表示使用三甲氧基甲烷或甲醇作为燃料的图1的燃料电池的电池电压随电流密度的变化的曲线图。

图19是表示在含有两摩尔硫酸电解质的半电池中使用三噁烷作为燃料的燃料电池对于不同燃料浓度的极化曲线的曲线图。

图20是表示在半电池中使用三噁烷作为燃料的燃料电池对于不同温度和浓度的硫酸电解质的极化作用曲线的曲线图。

- 5 图21是表示使用三噁烷作为燃料的图1的燃料电池的电池电压随电流密度的变化的曲线图。

发明详述

- 10 参考这些图，现描述本发明的优选实施方案。首先，主要参考图1-6，描述一种应用固体聚合电解质膜和离聚物阳极添加剂的改进液体供料有机燃料电池。然后，参考图7-8，描述一种具有离聚物添加剂的阳极的制造方法。参考图9-11，描述一种通过在含有全氟辛基磺酸的槽液中制造电极以达到改进润湿的方法。参考图12，描述一种使用全氟辛基磺酸作为燃料添加剂的燃料电池。参考图13-21，描述使用二甲氧基甲
- 15 烷、三甲氧基甲烷和三噁烷作为燃料的燃料电池。

使用固体质子传导电解质膜的燃料电池

- 20 图1表示具有一个箱体12、一个阳极14、一个阴极16和一种固体聚合物质子传导阳离子交换电解质膜18的液体供料有机燃料电池10。如下面更详细描述的那样，阳极14、阴极16和固体聚合物电解质膜18优选的是一种单一多层复合材料结构，这里称作膜电极部件。泵20是用来把有机燃料和水溶液泵抽到箱体12的阳极室22中。有机燃料和水的混合物通过
- 25 出管口23排出，并且通过一个再循环系统循环利用，再循环系统包括一个甲醇槽19，下面将参照图2加以描述。在阳极室形成的二氧化碳通过槽19内的出口24排出。氧气或空气压缩机26用来把氧气或空气压进箱体12中的阴极室28中。下面描述的图2表示将包括有再循环系统的单个燃料电池组合成电池组的燃料电池系统。图1燃料电池的以下详述主要集中
- 30 于阳极14、阴极16和膜18的结构和作用。

使用前，用有机燃料和水的混合物充满阳极室22，并且用空气或氧气充满阴极室28。在运行过程中，有机燃料循环经过阳极14而氧气或空

气被泵抽进室28中并经过阴极16循环。当阳极14和阴极16间的电负载(没有表示出来)连接起来时,在阳极14发生有机燃料的电氧化而在阴极16发生氧气的电还原。在阳极和阴极上发生的不同反应导致两电极间的电压不同。阳极14上电氧化产生的电子通过外部的负载(没有表示出来)而传导并最终在阴极16上被捕获。阳极14上产生的氢离子或质子直接通过膜电解质18转移到阴极16。于是,通过离子在池中和电子通过外部负载的流动而维持电流。

如上面所述,阳极14、阴极16和膜18形成一个单独的复合层状结构。在优选的具体方案中,膜18是由NafionTM,一种全氟化质子交换膜材料形成。NafionTM是四氟乙烯与全氟乙烯醚磺酸的共聚物。也可以使用其他膜材料。例如,可以使用改性全氟磺酸聚合物和聚烷基磺酸的膜和两种或多种质子交换膜的复合材料。

阳极14是由铂-钌合金粒子形成的,此合金粒子或作为磨细的金属粉末即“非担载的”或分散在大表面碳上即“担载的”。大表面碳可以是例如Vulcan XC-72A,由Cabot Inc., USA提供的材料。碳纤维片裱褙(没有表示出来)用来与电催化剂粒子进行电接触。用商业上得到的TorayTM纸作为电极裱褙片。在TorayTM纸裱褙上担载的合金电催化剂是从Framingham, Massachusetts的E-Tek, Inc.得到的。替代地,非担载的和担载的电催化剂可通过化学方法制备,结合TeflonTM粘合剂并分散在TorayTM纸裱褙上而制成阳极。下面详细描述一种有效并节约时间的电催化电极制造方法。

其中第二种金属是锡、铈、铟或铱的铂基合金也能用来代替铂-钌。一般来说,依据在燃料电池中所用的燃料选择合金。对于甲醇的电氧化铂-钌是优选的。对于铂-钌,在电催化剂层中的合金粒子的担载量优选地是0.5 - 4.0mg/cm²。更有效的电氧化作用是在更高的担载量而不是更低的担载量的情况下实现的。

阴极16是气体扩散电极,其中铂粒子粘合在膜18的一侧。阴极16优选地由结合在阳极14对面的膜18一侧的非担载或担载铂形成。从Johnson Matthey Inc., USA得到的非担载铂黑(燃料电池级)或从E-Tek Inc., USA得到的担载铂材料适合于阴极。如同阳极,阴极金属粒子优选固定在碳裱褙材料上。碳裱褙材料上的电催化剂粒子的担载量优选地是0.5 - 4.0mg/cm²。电催化剂合金与碳纤维裱褙含有10 - 50%(重量)的TeflonTM。

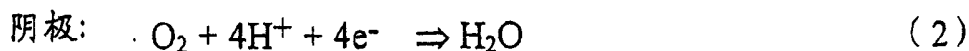
从而提供形成三相边界并能有效地去除氧气的电还原产生的水而需要的疏水性。

在运行过程中，浓度为0.5-3.0摩尔/升的燃料与水的混合物（不含酸性或碱性电解质）在阳极室22中循环经过阳极14。优选地，使用的流速为10-500毫升/分钟。燃料和水的混合物循环经过阳极14时，发生下面的电化学反应并释放出电子，以甲醇池为例：

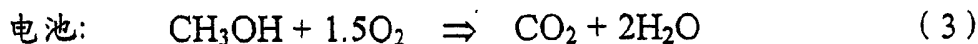


由以上反应产生的二氧化碳通过出口23随着燃料与水溶液排出，并在气体-液体分离器中从溶液中分离（参考图2在下面描述）。然后，燃料与水的溶液通过泵20再循环进入池中。

伴随描述于以上方程1中的电化学反应，包括氧气电还原的另一个电化学反应在阴极16上发生，氧可捕获电子，反应下式给出



以甲醇燃料电池为例，方程式1和2描述的单电极反应导致下式给出的总反应：



在燃料浓度足够高的情况下，能维持大于500mA/cm²的电流密度。但是，在这些浓度下，燃料穿越膜18到达阴极16的穿越速率增加到使燃料电池的效率和电性能产生巨大降低的程度。低于0.5摩尔/升的浓度使电池运行限制在低于100mA/cm²电流密度。我们发现，在低电流密度下可以使用低的流速。当在高电流密度下运行时，需要高的流速，此电流密度能提高有机燃料到阳极的传质速率，同时除去电化学反应产生的二氧化碳。低流速也能降低燃料通过膜从阳极到阴极的穿越。

优选地，氧气或空气在10-30psig的压力下经过阴极16循环。高于环境压力可改善氧气到电化学反应区域的传质，尤其是在高电流密度的情况下。在阴极上电化学反应产生的水通过氧气的流动穿过出口30而从阴极室28排出。

除在阳极上经受电氧化作用外，溶解于水中的液体燃料透过固体聚合物电解质膜18并与氧气在阴极电催化剂的表面上化合。这个过程描述于以甲醇为例的方程3中。这种现象称为“燃料穿越”。燃料穿越降低了

氧电极的工作电势并导致燃料消耗而不产生有用的电能。一般来说，燃料穿越是一个附加反应，在燃料电池中其降低了效率、减小了性能并产生热。因此，希望使燃料穿越速率降到最低。穿越速率与燃料穿过固体电解质膜的渗透性成正比并随着浓度和温度的提高而增加。通过选择一种低水含量的固体电解质膜，能够降低膜对液体燃料的渗透性。对于燃料而言，渗透性的降低导致了低的穿越速率。同时，与具有小分子尺寸的燃料相比，具有大分子尺寸的燃料具有小的扩散系数。因此，通过选择具有大分子尺寸的燃料能够降低渗透性。当需要水溶性燃料时，具有中等水溶性的燃料显示低的渗透性。具有高沸点的燃料不汽化并且它们以液相形式透过膜进行传递。由于蒸气的渗透性高于液体，因此具有高沸点的燃料通常具有低的穿越速率。也可通过降低液体燃料的浓度来降低穿越速率。当具有疏水性和亲水性部分的最佳分布时，阳极结构被液体燃料完全润湿从而维持电化学反应并且阻止过量的燃料接近膜电解质。因此，阳极结构的适当选择能够导致高性能和理想的低穿越速率。

因为在温度高于60°C时固体电解质膜对水有渗透性，相当大量的水通过渗透作用和蒸发作用而穿过膜进行传递。穿过膜传递的水在水回收系统中凝结并被输送进水槽中（参考图2在下面描述这两部分），从而使水能够再进入阳极室22中。

阳极14产生的质子和阴极16产生的水在两电极间通过质子传导固体电解质膜18传递。保持膜18的高质子传导性对于有机/空气燃料电池的有效运行是重要的。膜的水含量通过与液体燃料和水的混合物直接接触而得以保持。质子传导固体聚合物电解质膜的厚度应为0.05 - 0.5mm的稳定尺寸。薄于0.05mm的膜可能导致膜电极部件具有差的机械强度，而厚于0.5mm的膜通过液体燃料和水的溶液使聚合物膨胀，引起剧烈的破坏性的尺寸变化，并且显示过度的电阻。膜的离子电导应大于 $1 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 使燃料电池具有允许的内阻。如上所述，膜应具有低的液体燃料渗透性。虽然 Nafion™膜已发现是一种有效的质子传导固体聚合物电解质膜，但是全氟磺酸聚合物膜例如Aciplex™膜（Asahi Glass Co., Japan 制造）和由Dow Chemical Co., USA生产的聚合物膜例如与 Nafion™性能相似的XUS 13204.10也是适用的。根据温度和燃料电池的运行持久性，也可使用聚乙烯和聚丙烯磺酸、聚苯乙烯磺酸和其它聚烷基磺酸（例如由RAI Corporation, USA生产的膜）的膜。可以使用由具有不同酸

当量或不同化学组成（例如改性酸基团或聚合物骨架）或不同水含量或不同类型和程度的交联度（例如通过多价阳离子例如 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等交联）的两种或多种型质子传导阳离子交换聚合物组成的复合膜从而得到低的燃料渗透性。可以制造这样的复合膜从而获得高的离子传导性、低的液体燃料渗透性和好的电化学稳定性。

如以上描述所了解的，应用质子传导固体聚合物膜作为电解质而不需要游离的可溶性酸或碱电解质，以获得一种液体供料直接氧化有机燃料电池。仅有的电解质是质子传导固体聚合物膜。液体燃料和水混合物中没有以游离的形式存在的酸。由于不使用游离酸，避免了酸引起的电池元件的腐蚀，这种腐蚀能够在现有技术酸基有机/空气燃料电池中发生。这为用于燃料电池和相关分系统材料的选择提供了相当大的灵活性。进一步说，不象含有氢氧化钾作为液体电解质的燃料电池，因为不能形成可溶性碳酸盐，电池性能不会降低。通过应用固体电解质膜，也可避免寄生旁路电流。

现在参考图2，描述使用了一组类似图1所示的燃料电池的燃料电池系统。燃料电池系统包括一个燃料电池组25，每一个燃料电池具有以上图1描述的膜/电极部件。通过一个氧化剂供应器26提供氧气或空气，此供应器可以是例如一个瓶装氧气供应器、一个空气吹气扇或一台空气压缩机。空气和水或氧气和水的混合物从电池组25中通过出口管口30排出并被传送到水回收装置27中。水回收装置27运行以使空气或氧气与水分离。由装置27分离的空气或氧气的一部分回到氧化剂供应器26中重新进入电池组25。新鲜空气或氧气加入到供应器27中。由装置27分离的水进料到燃料和水注射装置29中，装置29也可以接收从贮存槽33中出来的有机燃料例如甲醇。注射装置29把从回收装置27来的水与从槽33中来的有机燃料混合，获得燃料溶解于水中的燃料和水的溶液。

由注射装置29提供的燃料和水溶液被送进循环槽35中。含有二氧化碳的燃料和水混合物从电池组25中通过出口23排出并通过热交换器37送进循环槽35中。因此循环槽35接受了从注射装置29出来的燃料和水的溶液与从热交换器37出来的含有二氧化碳气体的燃料和水的溶液。循环槽35从燃料和水混合物中提取二氧化碳并通过出口39把二氧化碳释放出去。得到的燃料和水的溶液通过泵20送进电池组25中。循环槽35也可以

置于电池组25和热交换器34之间，从而在热交换器之前除去二氧化碳并因此提高热交换器的性能。

现将更加详细说明在图2中表示的不同元件的运行。循环槽35是具有大的液面上部空间的塔。从注射装置29接受的液体燃料和水的混合物加入5到塔的顶部。其中含有二氧化碳的燃料和水的混合物被送进塔的底部部分。从燃料和水的混合物中放出的二氧化碳气体在液面上部空间聚集并且最后被排放出去。替代地，含有二氧化碳的燃料和水的混合物能够穿过一组微孔材料管，微孔材料例如CelgardTM或GoreTexTM，其允许气体通过微孔材料的管道壁释放出去。而液体燃料沿管轴流动。CelgardTM和10 GoreTexTM为Celanese Corp. 和Gore Association, USA的注册商标。

一个固定的再循环系统（没有表示出来）可以用于电池组25的阳极室中从燃料和水的混合物中分离二氧化碳，因此不需要外部的循环槽。使用这样一个系统，由于固有的浮力，二氧化碳气泡在阳极室中能垂直15上升。与气泡周围的液体燃料混合物粘性的交互作用牵引液体燃料向着出口23方向上升。一旦从阳极室中出去，液体释放出气体，与周围环境交换热量并冷却，因此变得比在电池中的液体更稠密。通过一个入口，更稠密的液体被送进阳极室的底部。代替在泵上消耗电能，固定的再循环系统利用了电池中产生的热量和气体。前述过程形成了固定再循环系统的基础，其将不再进一步详细描述。应当注意，固定再循环系统的应用20可能限制了燃料电池运行的取向并可能仅对于固定的应用是可行的。

具有NafionTM电解质膜的燃料电池的检测结果

对于硫酸电解质和NafionTM电解质，甲醇的电氧化动力学已通过25在电化学电池中恒电流极化作用的测量而研究（没有说明但与下面图10中说明的电沉积电池相似）。电池由工作电极、铂反电极和参比电极构成。工作电极在含有所选择的电解质和液体燃料的溶液中极化。检测工作电极相对于参比电极的电势。

图3表示极化曲线，即相对于以毫安/平方厘米（mA/cm²）为单位的30电流密度的极化作用，对于在NafionTM和硫酸电解质中甲醇氧化的动力学，用曲线41表示对于0.5M硫酸电解质的极化作用和用曲线43表示对于NafionTM电解质的极化作用。极化作用以相对于NHE的电势表示，其中NHE代表标准氢电极。曲线代表对于在60℃下，由1M的甲醇在水中的

混合物构成的电池的测量数据。如图3所示，当电极与NafionTM接触而不是与硫酸接触时，极化作用的损失较少。于是，可以断定，当电解质是NafionTM时，甲醇的电氧化作用动力学更容易。这些发现可以用硫酸根离子在电极/硫酸界面上，在阻碍电氧化作用动力学的正电势的条件下发生强烈吸附的事实来解释。当使用NafionTM作电解质时，由于不产生这样的离子，所以这样的吸附作用不能发生。同时，可以相信，与电极/硫酸界面相比，氧气或空气的电还原动力学在电极/NafionTM界面得到加强。这后面的作用可能是由于氧气在NafionTM中更高的溶解度和缺乏强烈吸附的阴离子。因此，应用质子传导固体聚合物膜作为电解质，对于两电极反应动力学是有益的并能克服硫酸电解质的缺点。

同时，硫酸电解质在温度高于80℃时降解。降解的产物能降低单个电极的性能。固体聚合物电解质例如NafionTM的电化学稳定性和热稳定性与硫酸的相比相当高，并且固体聚合物电解质在高达120℃的温度下能够使用。因此，应用质子传导固体聚合物膜允许燃料电池在高达120℃的温度下长时间运行，由于当温度上升时，燃料的电氧化和氧气的电还原的动力学更容易发生，这就具有了另外的优势。

对于甲醇/氧气组合和甲醇/空气组合，图4表示了图2所示的燃料电池在65℃下运行时的性能。在图4中，燃料电池的电压沿轴32表示和以mA/cm²为单位的电流密度沿轴34表示。曲线36表示甲醇/氧气组合的性能而曲线38表示甲醇/空气组合的性能。如所见的，应用纯氧气比空气提供稍好的性能。

图5表示了燃料浓度对电池性能的影响。燃料电池的电势沿轴40表示，而以mA/cm²为单位的电流密度沿轴42表示。曲线44表示了150华氏度(F)时，对于2.0M甲醇溶液，电池的性能。曲线46表示了140华氏度时，对于0.5M甲醇混合物，电池的性能。曲线48表示了160华氏度时，对于4.0M甲醇混合物，电池的性能。如所见的，2.0M甲醇混合物提供最好的全面性能。还有，图5表示在燃料电池保持适当的高电压的同时，能保持高达300 mA/cm²的电流密度。尤其是，2.0M甲醇混合物在接近300 mA/cm²时，提供高于0.4伏的电压。图5表示的性能表明比以前有机燃料电池性能的巨大改进。

燃料电池的阳极和阴极的极化行为作为以mA/cm²为单位的电流密度的函数表示在图6中，电压沿轴50所示和电流密度沿轴52所示。曲线54

表示在150华氏度时，2.0M混合物的极化行为。曲线56表示在150华氏度时，对于燃料的极化行为，而曲线58表示对于氧气的极化行为。

用于液体供料型燃料电池的阳极结构

- 5 用于液体供料燃料电池的阳极结构必须与常规燃料电池有很大的不同。常规燃料电池使用气体扩散型电极结构以提供气体、液体和固体的平衡。但是，液体供料型燃料电池需要与电池相似的阳极结构。阳极结构必须是多孔的并且必须能被液体燃料润湿。此外，该结构必须具有电子和离子传导性从而有效地把电子传送到阳极电流集电器上（碳纸），
- 10 并把氢/水合氢离子传送到NafionTM电解质膜上。进一步说，阳极结构必须有助于在阳极上获得有利的气体放出特性。

液体供料型燃料电池要求的电极可以专门制造，或可将市场上买到的常规气体扩散电极用适当添加剂改性。

15 用离聚物添加剂的电极浸渍

- 阳极14（图1）的电催化剂层和碳纤维载体优选亲水质子传导聚合物添加剂例如NafionTM浸渍。提供给阳极的添加剂，部分为了使由电氧化反应产生的质子和水合氢离子有效地传递。离聚物添加剂也能提高电极孔隙被液体燃料/水溶液润湿的均匀性，并且提供电催化剂更好的利用性。
- 20 通过降低阴离子的吸附，甲醇电氧化动力学得到改进。进一步说，离聚物添加剂的使用有助于在阳极上获得有利的气体放出特性。

- 对于一种有效的阳极添加剂而言，添加剂应具有亲水性、质子传导性、电化学稳定性并且不能阻碍液体燃料的氧化动力学。NafionTM满足这些标准并且是优选的阳极添加剂。其他与NafionTM具有相同作用的亲水质子传导添加剂是蒙脱土、沸石、烷氧基纤维素、环糊精和磷酸氢
- 25 钙。

- 图7是表示包括用一种离聚物添加剂例如NafionTM进行阳极浸渍的步骤的方框图。首先，得到或制备碳电极结构。可以使用市场上买到的大表面碳电极结构，它使用涂在TorayTM碳纤维纸上的大表面电催化剂和
- 30 TeflonTM粘合剂的一种混合物。一种电催化电极也可以使用一种聚四氟乙烯的乳状液TFE-30TM，由大表面催化剂粒子和TorayTM纸制备，两者均

可从E-Tek, Inc.买到。虽然这些结构能由以上的组成材料制备,但是任何理想尺寸的预制造结构也可直接从E-Tek得到。

在步骤302中,通过把电催化剂粒子浸入含有0.5 - 5%的离聚物添加剂(用甲醇或异丙醇,通过适当地稀释由Aldrich Chemical Co.,或由
5 Solution Technologies Inc.提供的溶液)的溶液中,将电极用一种离聚物添加剂例如NafionTM浸渍5 - 10分钟。然后在步骤304中,从溶液中取出电极并且在空气或真空中在20 - 60℃下干燥使任何与TeflonTM溶液有关的高级醇的残留物挥发。重复浸渍步骤302 - 304直到获得理想的组成(2 - 10% (重)的电催化剂)。典型的担载量是0.1 - 0.5mg/cm²。具有
10 超过10%的添加剂的电极组成可导致燃料电池的内阻提高和与固体聚合物电解质膜的差粘结性。具有低于2%的添加剂的组成不能典型地导致改进的电极性能。

为了由电催化剂粒子形成浸渍电极,将电催化剂粒子与用异丙醇稀释到1%的NafionTM溶液混合。然后,蒸发溶剂直到获得浓稠混合物。接着,把浓稠混合物涂到TorayTM纸上形成一个电催化剂的薄层。典型的是一种涂于TorayTM纸上的大约200m²/g大表面粒子的混合物。在这儿应注意这样形成的电催化剂层仅含有NafionTM而没有TeflonTM。然后在真空中在
15 60℃下,干燥这样制备的电极1小时,从而去除高级醇残留物,完成后它们备用于液体供料电池。

一种市场上买到的大表面积铂 - 锡电极用NafionTM根据上面描述的方法浸渍。图8比较了NafionTM浸渍电极的性能与非浸渍电极的性能,测量是在类似于图10(下面)的电池但含有硫酸电解质的半电池中进行的。尤其是,图8表示在具有硫酸电解质(0.5M)的液体甲醛燃料(1M)中极化作用的测量。以mA/cm²为单位的电流密度沿轴306表示和以伏特为
25 单位的电压沿轴308表示。曲线310是不包括NafionTM的铂 - 锡电极的恒电流极化曲线。曲线312是不用NafionTM浸渍的铂 - 锡电极的恒电流极化曲线。

从图8中可以看出,应用NafionTM浸渍电极比应用非浸渍电极得到大得多的电流密度。实际上,应用非浸渍电极,甲醛发生很小的氧化作用。
30 于是,NafionTM的加入提供了巨大的改进。此外,在恒电流极化曲线中不存在任何滞后现象说明这些涂层是稳定的。

至此，已描述了用离聚物添加剂浸渍的改进的液体供料燃料电池阳极。包括离聚物添加剂的阳极制造方法也已作了描述。详细描述其余部分是在用于制造电极的电沉积槽液中全氟辛基磺酸作为添加剂和在燃料中作为直接添加剂的应用。也将描述新燃料。

5

应用全氟辛基磺酸添加剂电极的电沉积

参考图9-11，现将详细描述用于有机燃料电池的电极制造方法。该方法有利地用于上述液体有机燃料电池所用阴极的制造。但是，通过图9-11的方法制备的电极可以替代地用于多种有机燃料电池中。

首先参考图9，现将描述阳极制造方法的步骤。首先，在200，通过把大表面碳粒子和Teflon™粘合剂的混合物涂到纤维基碳纸上制备碳电极结构。优选地，碳粒子具有200米²/克(m²/g)的表面积。称做Vulan XC-72的适宜碳粒子基质，可从E-Tek Inc.买到。优选地加入Teflon™粘合剂以获得15%的重量百分比。纤维基碳纸优选的是Toray™纸，也可从E-Tek Incorporated 买到。碳结构可由上面的组成材料制备。替代地，2英寸×2英寸的商业预制造结构可直接从E-Tek Inc.买到。

在步骤202中，通过把氯铂酸(IV)与五氟水合钨酸钾(III)溶解于硫酸中制备电沉积槽液。优选地，得到的金属离子浓度为0.01-0.05 M。同时，优选地，硫酸的浓度为1 M。上面的化合物用于在碳电极结构上得到铂-钨沉积。可以使用替代的溶液。例如，为得到铂-锡沉积，替代地，将四氯化锡化合物溶解于硫酸中。

金属离子盐溶解于硫酸中，主要是阻止溶液的水解。对于钨沉积，优选地将得到的溶液脱气以阻止高氧化态的形成。

在步骤204中，高纯度全氟辛基磺酸(C-8酸)加到槽液中。C-8酸优选加至0.1-1.0克/升的浓度。C-8酸的加入使碳粒的完全润湿变得容易。C-8酸是非电活性的并且不特别吸附在结构中的金属位。因此，C-8酸对于后续的电沉积过程是无害的。已发现C-8酸的加入是十分有益的，并且可能对于在电极上成功的电沉积是必须的。

在206，由步骤200得到的碳电极结构置于由步骤204得到的电沉积槽液中。铂阳极也置于槽液中。对于其他金属离子的沉积，可以使用替代的阳极材料。

然后在步骤208中，在碳电极结构和铂阳极之间置一电压。电压持续约5-10分钟从而在碳电极上得到担载量约 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的铂-钌电沉积。优选地，应用相对于硫酸汞参比电极而言接近 -0.8V 的电压。

理想的金属量沉积到碳电极上后，在步骤210中，取出电极并且用去离子水洗涤。优选地，电极在循环去离子水中洗涤至少三次，每次15分钟。洗涤步骤主要为了去除碳电极表面上吸附的氯和硫酸根离子。已发现洗涤步骤是十分合乎需要的，并且对于得到用于有机燃料电池中的有效电极可能是必须的。

已发现由步骤206中的制造方法得到的电极具有十分均匀的“棉球”状粒子，此粒子具有相当大量的精细结构。已发现平均粒子尺寸约为0.1微米。

用于实现图9的浸渍方法的沉积装置在图10中表示。具体地，图10表示一个三电极电池212，其包括一个单碳结构电极214、一对铂反电极（或阳极）216和一个参比电极218。所有的电极置于由上面提到的金属/C-8酸溶液形成的槽液220中。电触头222和224置于电池212的内侧面，槽液220的上面。将磁搅拌器226置于槽液220中有助于槽液的搅拌和循环。提供环绕电池212的循环水夹套用于调节电池内的温度。铂阳极置于细碎玻璃料230中，提供玻璃料是为了使阳极与阴极分离从而阻止阳极氧化产物扩散进入阴极。

参比电极214是汞/硫酸汞参比电极。参比电极的提供是为了监测和控制碳电极结构214的电势。优选地使用恒电压和恒电流控制方法。合金沉积物的组成通过选择上面简述的槽液组成和通过在远远高于任何限制金属沉积的电流密度下进行电极沉积而得以控制。当选择适宜的槽液组成时，规范组成中的金属电化学当量是重要的。

在运行过程中，测定从阳极到阴极通过的电荷的量并且用以检测沉积材料的量。在这种情况下，必须从每一次测量的总电荷中减去用于任何放出氢气的反应的电荷量。

根据运行条件和催化剂的理想担载量，满足要求的电沉积作用典型地发生在5-10分钟内。

用于检测和控制电极电势的检测设备在图10中未表示出来，因为这种装置的作用和运行对于本领域的技术人员来说是熟悉的。

图11表示在图7的电沉积作用电池中用图9的方法沉积的典型电极性能。在图11中，相对于NHE的以电压为单位的电势沿轴240表示，而以 mA/cm^2 为单位的电流密度沿轴242表示。曲线246表示根据前面 $5\text{ mg}/\text{cm}^2$ 担载量制备的碳担载铂-钌合金电极的恒电流极化曲线。曲线246表示具有 $1\text{ mg}/\text{cm}^2$ 担载量的电极的恒电流极化作用。在每种情况下，电极用于半电池的硫酸电解质中。燃料电池包括由1M的甲醇和0.5M的硫酸构成的有机燃料，它在 60°C 下运行。在 $5\text{ mg}/\text{cm}^2$ 担载量的情况下，当电压相对于NHE为0.45伏时，电极可保持 $100\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的连续电流密度。

图11表示的结果是典型的性能，其可以通过应用根据图9的方法制造的电极而获得。可应用适宜的最佳电沉积条件和合金组成而使性能进一步获得加强。于是，上面描述的具体条件和浓度不一定是最佳的，而只是代表当今公知的制造电极的最好方式。

作为燃料添加剂的全氟辛基磺酸 (C-8酸)

作为添加剂的C-8酸在电沉积溶液中的应用已在上面描述。C-8酸可有益地作为添加剂用于应用硫酸电解质的液体供料燃料电池的燃料中也是确定的。尤其是，已发现具有分子式 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{H}$ 、浓度为 $0.001 - 0.1\text{ M}$ 的直碳链C-8酸在液体供料燃料电池中是极好的润湿剂。

图12表示应用C-8酸作为添加剂和没有添加剂燃料电池的对比实验结果。尤其是，图12表示应用装置在硫酸电解质中的Teflon™包覆的大表面碳担载铂与铂合金电极的半电池实验结果。应用类似于图10表示的电池的半电池得到结果。图12表示相对于NHE的电势沿垂直轴400表示，而以 mA/cm^2 为单位的电流密度沿水平轴402表示。提供的四条曲线表示对于不含添加剂(曲线404)、含有 0.0001 M 的添加剂(曲线406)、含有 0.001 M 的添加剂(曲线408)和含有 0.01 M 的添加剂(曲线412)的燃料的极化作用。

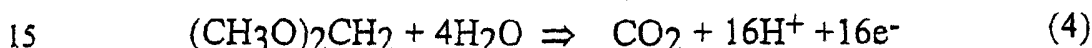
从图12中能看出，C-8添加剂的加入大大降低了极化作用。虽然没有表示出来，但是应用含不含任何硫酸的 0.1 M 纯C-8酸溶液，研究了甲醇的氧化。极化曲线(没有表示出来)表明，动力学并不受全氟辛基磺酸离子存在的影响。

于是，图12表明，当应用市场买到的Teflon™包覆的燃料电池电极时，使用浓度为0.001M或更高的C8酸作为添加剂对于液体燃料溶液是有益的，至少对于应用硫酸作为电解质的燃料电池是有益的。

参考其余的图，描述了用于液体供料燃料电池的三种新燃料。这些燃料是二甲氧基甲烷、三甲氧基甲烷和三噁烷。

在液体供料燃料电池中作为燃料的二甲氧基甲烷

图13 - 15表示使用二甲氧基甲烷(DMM)作为燃料用于有机直接液体供料燃料电池的实验结果。使用时，将DMM与水混合使其浓度为大约0.1 - 2M并且进料到燃料电池中。其它浓度也是有效的。燃料电池可以是常规设计或可以包括一种或多种上面描述的改进。在燃料电池中，DMM在电池的阳极上被电氧化。DMM的电氧化包括一系列解离步骤，接着是形成二氧化碳和水的表面反应。电化学反应由下式给出：



控制温度，应用0.5M硫酸电解质和Pt-Sn或Pt-Ru电催化剂电极，在类似于图10所示电池的半电池中完成测定DMM的电氧化实验。图13所示的恒电流极化曲线表示应用铂-锡电极，对于几种不同的燃料浓度，DMM的电氧化特性。铂-锡电极是气体扩散型的，其由在从Etek, Inc., Framingham, MA得到的Vulcan XC-72上负载的0.5mg/cm²总金属构成。在图13中，电流密度沿轴500表示并且极化作用(依据相对于NHE的电势)沿轴502表示。曲线504、506、508和510分别表示对于0.1M、0.5M、1M和2M的DMM浓度的极化作用。图13表示浓度的提高改进了DMM氧化的动力学。图13的曲线是在使用0.5M硫酸作为电解质以及0.1M C-8酸的半电池中测量得到的。测量在室温下进行。

已发现DMM可在比甲醇负很多的电势下氧化。同时，已发现温度对氧化速率有很大影响。但是，DMM具有41℃的低沸点。因此，试图在高于沸点的温度下，在液体供料燃料电池中使用DMM可能出现困难。

图14表示在两种不同温度下，对于两种不同浓度的极化作用。电流密度沿轴512表示并且极化作用(依据相对于NHE的电势)沿轴514表示。曲线516表示在室温下，对于1M浓度的DMM的极化作用。曲线518表示在55℃下，对于2M浓度的DMM的极化作用。如所见到的，在较高温度

下使用较高浓度可得到改进的极化作用。还有，图13中的曲线510与图14中的曲线518的对比说明对于相同浓度水平，温度的提高导致极化作用改进。因此，可以说温度的提高导致电氧化动力学改进。

除在图13和14中表示的半电池实验外，在燃料电池中，燃料电池实验也可验证DMM的有效性。在燃料电池中，DMM的直接氧化在如上面图1和2表示的液体供料型燃料电池中进行。这样，燃料电池使用了质子传导固体聚合物膜（NafionTM 117）作为电解质。膜电极部件由非担载铂-钌催化剂层（4 mg/cm²）制造的燃料氧化电极和用于氧气还原的气体扩散型非担载铂电极（4 mg/cm²）构成。在燃料氧化一方燃料电池应用1M的DMM溶液，在阴极上应用20psi的氧气。

DMM氧化产物的分析显示只有甲醇。甲醇被认为是DMM氧化到二氧化碳和水的可能的中间产物。但是，既然燃料电池系统与甲醇是相容的，由于甲醇最终也被氧化成二氧化碳和水，所以甲醇作为中间产物的存在不是重要的事情。

用DMM作为燃料的液体供料直接氧化燃料电池的电流-电压特性示于图15中。燃料电池在37°C下运行。在图15中，以mA/cm²为单位的电流密度沿轴520表示，以伏为单位的电池电压沿轴522表示。曲线524表示对于1M上面描述的DMM溶液，作为电流密度函数的电池电压。如从图15中所看到的，使用DMM，电池电压在50mA/cm²情况下达到0.25 V，这与使用甲醇时所达到的电池电压一样高。通过在较高的温度下运行和应用一种Pt-Sn催化剂，甚至可以得到更好的性能。DMM的低沸点也使得它对于一种气体供料型运行，可作为一种候选物。

这样，从半电池和全电池测量中已发现，DMM能够以很高的速率被氧化。因此，可以说DMM是一种极好的用于直接氧化燃料电池的燃料。同时，DMM是无毒的、低蒸汽压液体，并且处理方便。此外，DMM能够通过常规技术由天然气（甲烷）合成。

在液体供料燃料电池中作为燃料的三甲氧基甲烷

图16-18表示使用三甲氧基甲烷（TMM）作为有机直接液体供料燃料电池燃料的实验结果。象用上面描述的DMM一样，使用中，TMM与水混合使其浓度为约0.1-2M并且进料到燃料电池中。其它浓度也是有效的。燃料电池可以是常规设计或可以包括一种或多种上面描述的改进。

在燃料电池中，TMM在电池的阳极上被电氧化。TMM的电化学氧化由下面的反应表示：



5 控制温度，应用包括0.01M C-8酸的0.5M硫酸电解质和Pt-Sn电极，在类似于图10所示电池的半电池中进行了证明TMM电氧化的实验。这些半电池实验的结果在图16和17中表示。

10 图16提供对于上述的Pt-Sn电极，对于几种不同的TMM浓度的恒电流极化曲线。Pt-Sn电极是气体扩散型的并且由担载于从Etek, Inc., Framingham, MA得到的Vulcan XC-72上的0.5mg/cm²总金属构成。在图16中，以mA/cm²为单位的电流密度沿轴600表示并且极化作用（依据相对于NHE的电势）沿轴602表示。曲线604、606、608和610分别表示对于0.1M、0.5M、1M和2M的TMM浓度的极化作用。图16表示在更高浓度的情况下得到的改进的极化作用。图16中所示所有测量结果都是在室温下得到的。

15 已发现TMM在比甲醇负很多的电势下能够氧化。同时，已发现温度对TMM氧化速率有影响。图17表示在两种不同浓度和两种不同温度下的极化作用。在图17中，以mA/cm²为单位的电流密度沿轴612表示并且极化作用（相对于NHE的电势）沿轴614表示。曲线616表示在室温下对于1M浓度的TMM的极化作用而曲线618表示在55℃下对于2M浓度的TMM的极化作用。在包括有0.01 M C-8 酸的 0.5 M硫酸电解质中应用Pt-Sn电极而得到图17中的曲线。如所见到的，在较高温度下，使用较高浓度可得到极化作用的改进。同时，图17中的曲线618与图16中的曲线610的对比说明，对于相同浓度水平，温度的提高导致性能的改进。虽然没有表示出来，已发现在高至60℃的温度下，TMM的氧化速率是在25℃下的两倍。

25 除在图16和17中表示的半电池实验外，还进行了全燃料电池实验以证明TMM在燃料电池中的有效性。在如上面图1和2表示的液体供料型燃料电池中进行了TMM在燃料电池中的直接氧化。这样，燃料电池应用了质子传导固体聚合物膜（NafionTM 117）作为电解质。燃料电池的膜电极部件包括非担载铂-钌催化层（4 mg/cm²）和氧气还原的气体扩散型非担载铂电极（4 mg/cm²）。在燃料氧化一方，燃料电池应用2M的TMM溶液，在阴极上应用20psi的氧气。

当使用TMM时，TMM氧化产物的分析显示只有甲醇，并且甲醇被认为是TMM氧化成二氧化碳和水的可能的中间产物。对于与甲醇相容的燃料电池，因为甲醇最终也被氧化成二氧化碳和水，所以甲醇作为中间产物的存在不是重要的事情。

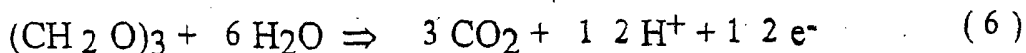
- 5 对于TMM和甲醇，上面描述的液体供料直接氧化燃料电池的电流-电压特性示于图18中。以mA/cm²为单位的电流密度沿轴620表示，而电池电压沿轴622表示。曲线624表示应用1M浓度TMM，作为电流密度函数的电池电压。曲线626表示应用1M浓度甲醇，作为电流密度函数的电池电压。在65℃下，得到示于图18中的测量结果。虽然没有表示出来，但是
- 10 是在90℃下，使用TMM，电池电压在300mA/cm²下能够达到0.52V，其高于使用甲醇而得到的电池电压。

这样，从半电池和全电池测量中已发现，TMM象DMM一样，能够以很高的速率被氧化。也象DMM一样，TMM是无毒的、低蒸汽压液体，处理方便并且能够通过常规方法由天然气（甲烷）合成。

15

在液体供料燃料电池中作为燃料的三噁烷

- 图19-21表示三噁烷作为燃料应用于有机直接液体供料燃料电池的实验结果。如应用上面描述的DMM和TMM，使用中，三噁烷与水混合使其浓度为约0.1-2M并且进料到燃料电池中。其它浓度也是有效的。燃
- 20 料电池可以是常规设计或可以包括一种或多种上面描述的改进。在燃料电池中，三噁烷在电池的阳极上被电氧化。三噁烷的电化学氧化由下面的反应表示：



- 控制温度，应用包括0.01M C-8酸的0.5M-2.0M硫酸电解质和Pt-Sn
- 25 电极，在类似于图10所示电池的半电池中进行了证明三噁烷电氧化的实验。这些半电池实验的结果示于图19和20中。

- 图19提供应用上述的Pt-Sn电极，对于几种不同的三噁烷浓度的恒电流极化曲线。Pt-Sn电极是气体扩散型的并且由担载在从Etek, Inc., Framingham, MA得到的Vulcan XC-72上的0.5mg/cm²总贵金属构成。在图19中，以mA/cm²为单位的电流密度沿轴700表示并且极化作用
- 30 （依据相对于NHE的电势）沿轴702表示。曲线704、706、708和710分别表示对于0.1M、0.5M、1M和2M浓度的三噁烷的极化作用。图19表示在

更高浓度的情况下，得到的极化作用改进。所有在图19中所示的测量结果在55℃下得到。

于是，对于三噁烷，提高燃料浓度导致氧化速率的增加。同时，如从图19中所看到的，在相对NHE的0.4V电势下得到100mA/cm²的电流密度。这种性能与应用甲醛的性能相当，虽然没有表示出来，但是循环伏安法研究已确定三噁烷的氧化机理不包含在电氧化前断裂为甲醛。

还发现电解质酸浓度的提高也导致电氧化速率的提高。图20表示在四种不同的电解质浓度和两种不同的温度下的极化作用。在图20中，以mA/cm²为单位的电流密度沿轴712表示，并且极化作用（相对于NHE的电势）沿轴714表示。曲线716表示在室温下，对于0.5M电解质浓度的极化作用。曲线718表示在65℃下，对于0.5M电解质浓度的极化作用。曲线720表示在65℃下，对于1M电解质浓度的极化作用。最后，曲线722表示在65℃下，对于2M电解质浓度的极化作用。对于716-722的所有曲线，三噁烷的浓度都是2M。

在包括有0.01 M C-8 酸的硫酸电解质中应用Pt-Sn电极而得到图20中的曲线。如所见到的，在较高温度下使用较高浓度的电解质可得到极化作用的改进。由于NafionTM表现出的酸性与10M的硫酸相当，因此计划用NafionTM作电解质以期得到很高的电氧化速率。

除在图19和20中表示的半电池实验外，在燃料电池中也进行了证明三噁烷有效性的全燃料电池实验。在如上面图1和2表示的液体供料型燃料电池中进行了三噁烷在燃料电池中的直接氧化。这样，燃料电池应用了质子传导固体聚合物膜（NafionTM 117）作为电解质。在燃料氧化一方燃料电池应用1M 的三噁烷溶液，在阴极上应用20psi的氧气。

象使用DMM和TMM那样，三噁烷氧化产物的分析显示只有甲醇，并且甲醇被认为是三噁烷氧化成二氧化碳和水的可能的中间产物。对于与甲醇相容的燃料电池，因为甲醇最终也被氧化成二氧化碳和水，所以甲醇作为中间产物的存在不是重要的事情。

对于三噁烷，上面描述的液体供料直接氧化燃料电池的电流-电压特性示于图21。以mA/cm²为单位的电流密度沿轴724表示，而电池电压沿轴726表示。曲线728表示应用1M浓度三噁烷，作为电流密度函数的电池电压。在60℃下得到示于图21中的测量结果。应用铂-锡电极而不是Pt-Ru电极，图21所示的性能可以得到相当大的改进。

在三噁烷/氧气燃料电池中，穿越的测量结果（没有表示出来）显示，穿越速率至少比在甲醇燃料电池中的低5倍。由于如前所述的那样，穿越影响燃料电池的效率和性能，所以穿越速率的降低是特别理想的。

5 这样，从半电池和全电池的测量中已发现三噁烷象DMM和TMM一样，能够以很高的速率被氧化。

结论

10 所描述的是包括改进的电解质和电极结构、改进的制造电极的方法、改善燃料性能的添加剂和一组三种新燃料的液体供料燃料电池的一系列改进。不同的改进可以分别应用或绝大部分可以结合在一起从而得到更加加强的性能。但是，应当注意上面描述的C-8酸在燃料中作为添加剂使用预期仅对于使用一种酸电解质例如硫酸的燃料电池有效，并且如果使用含有质子交换膜的燃料电池可能是无效的。

15 这里所示的方法、实施方案和实验结果仅仅是本发明说明和示例性的，而不应看作是对本发明范围的限制。

图 1

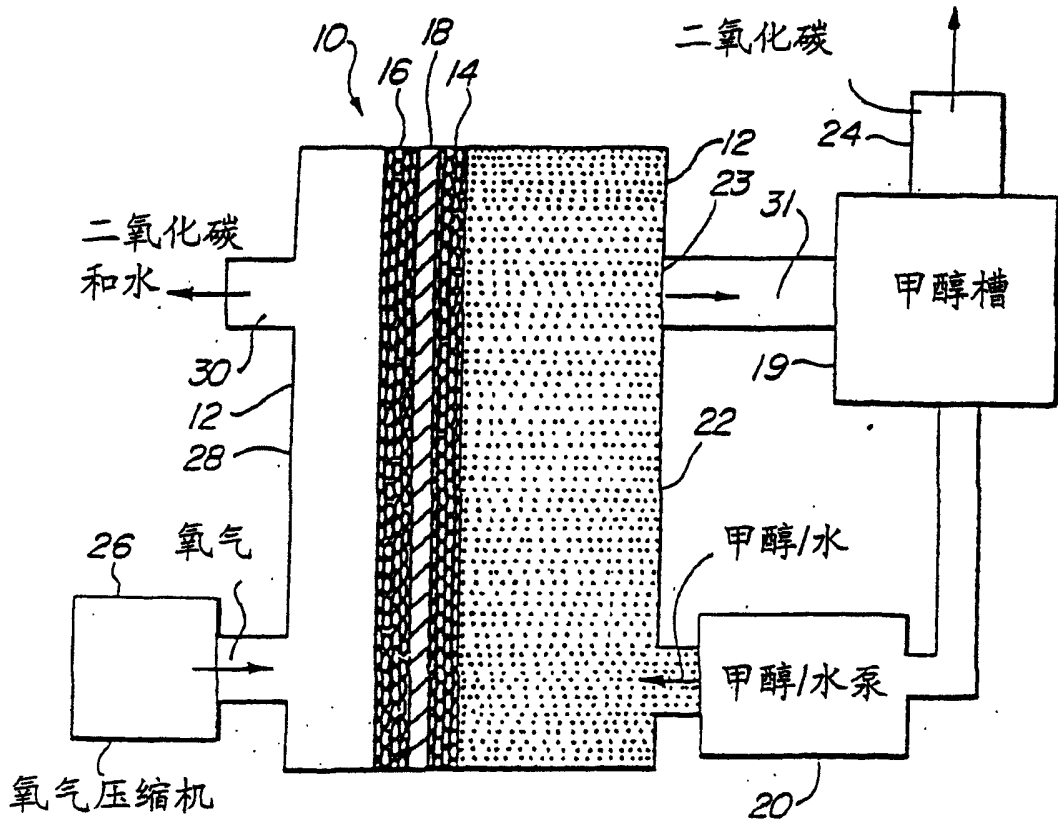
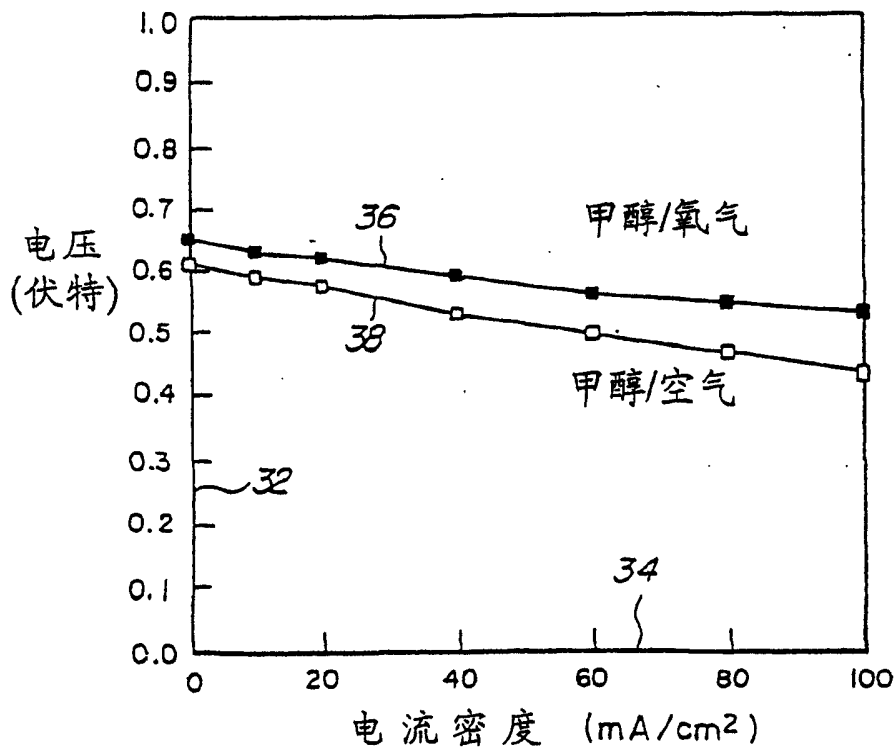


图 4



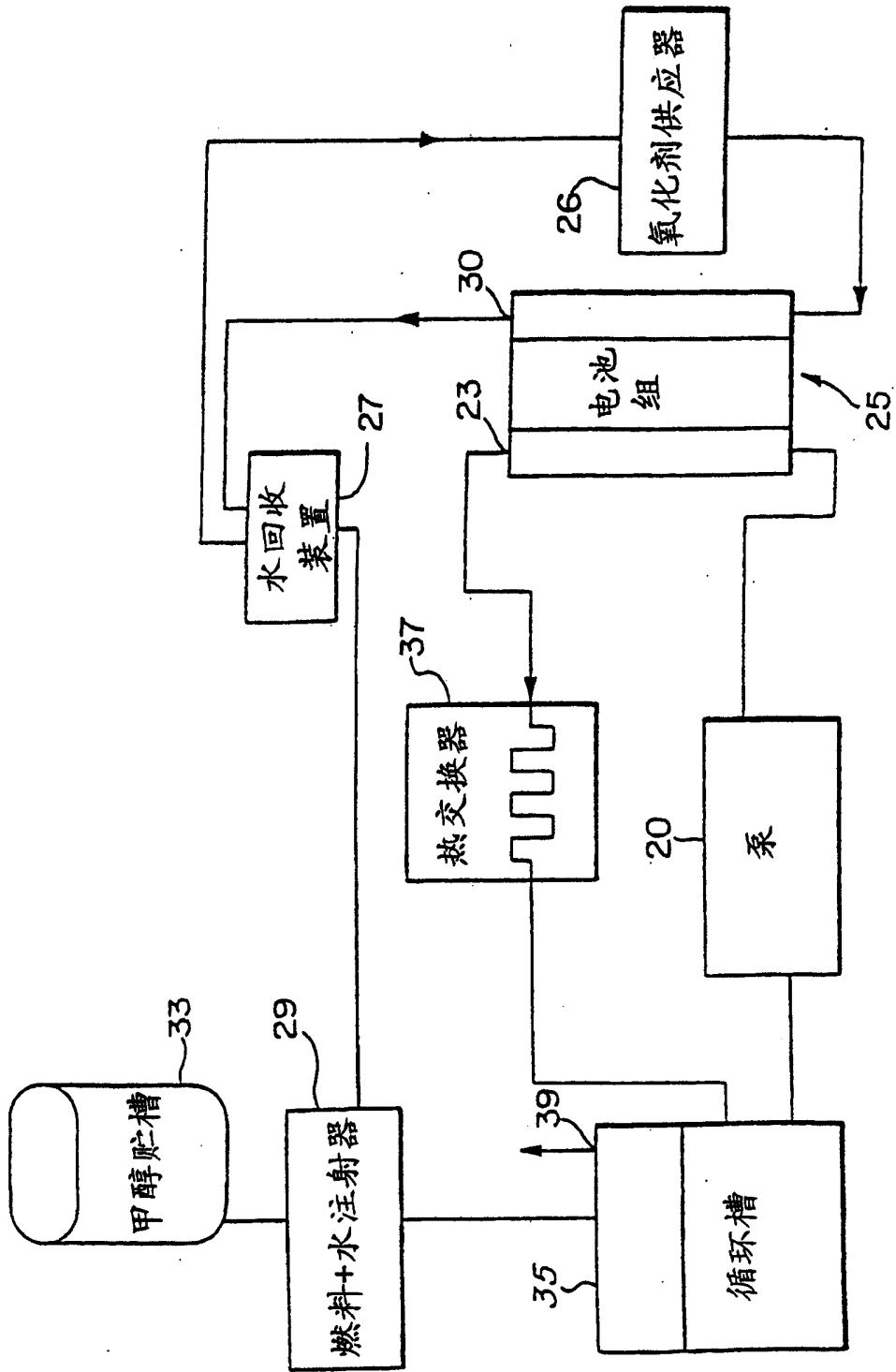


图 2

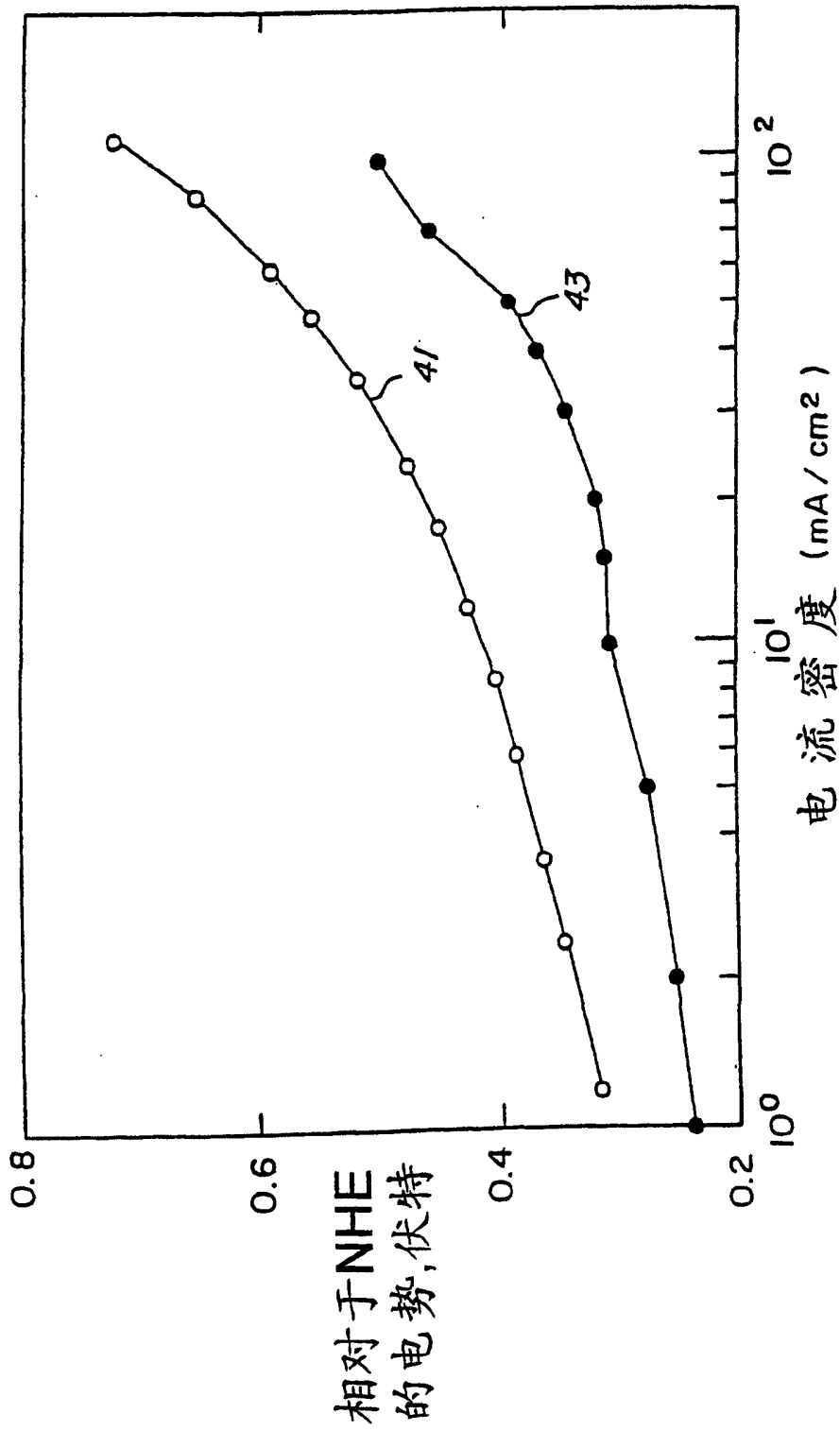


图 3

图 5

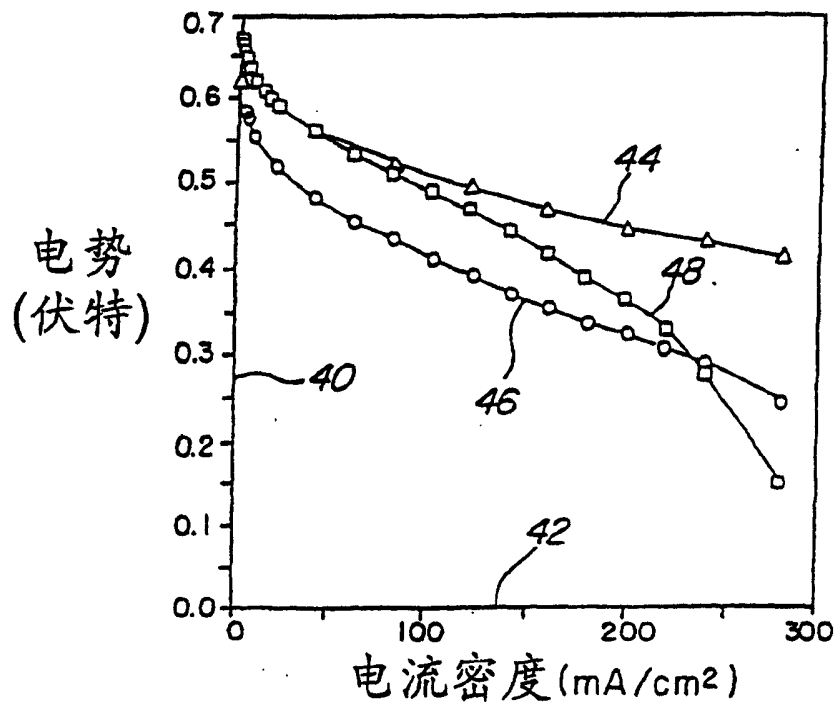
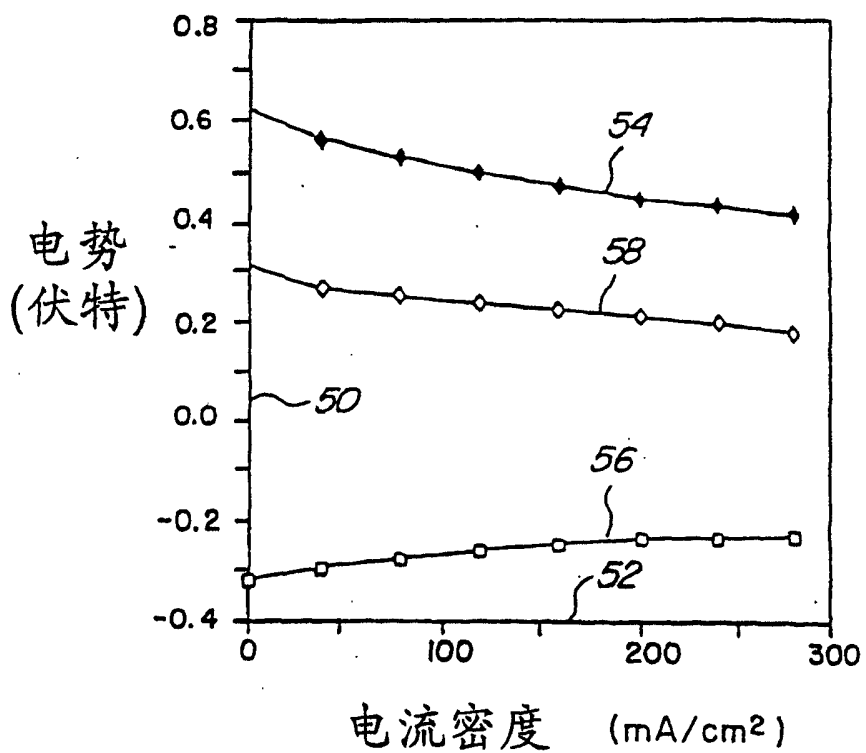


图 6



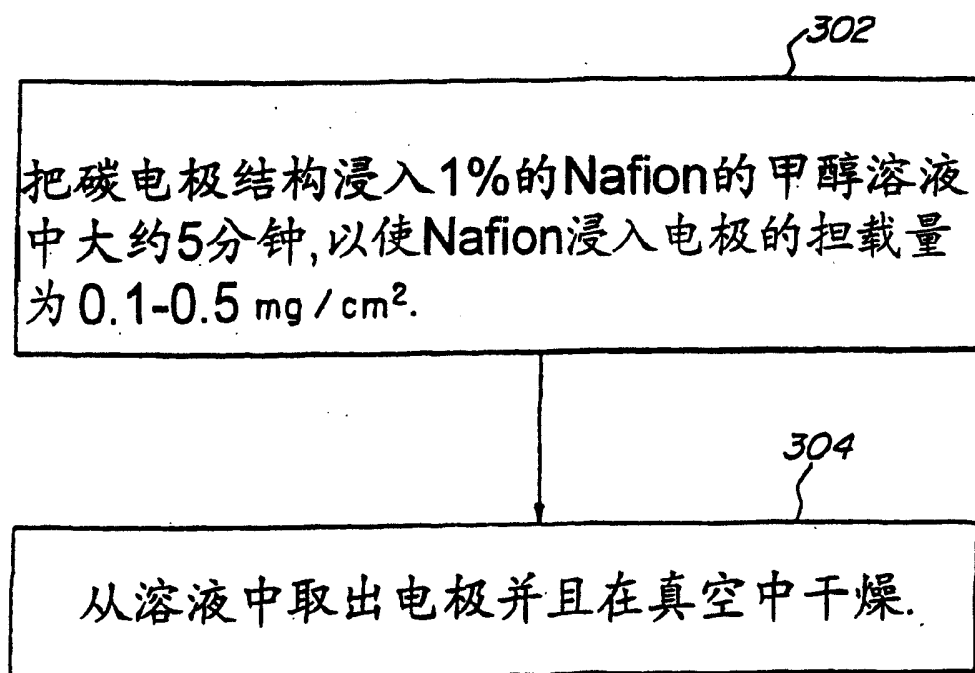


图 7

图 11

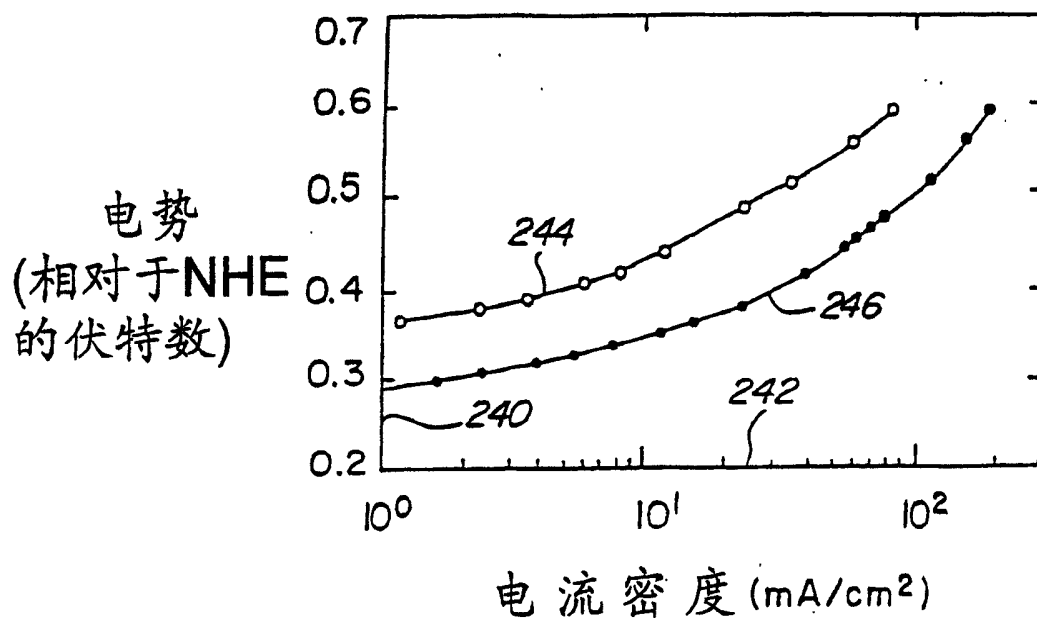
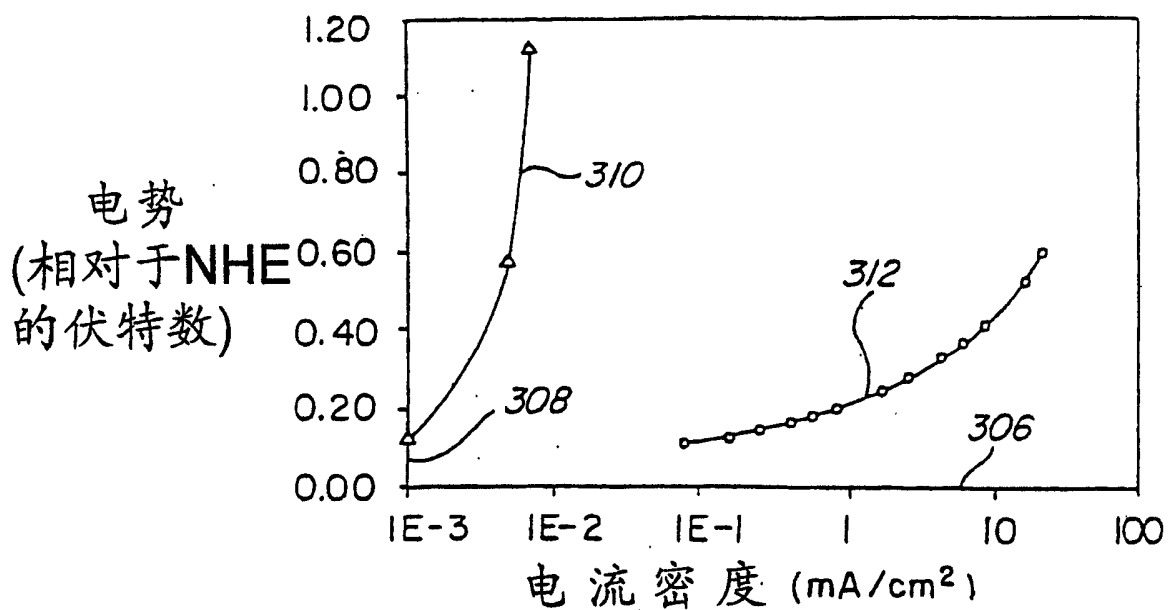


图 8



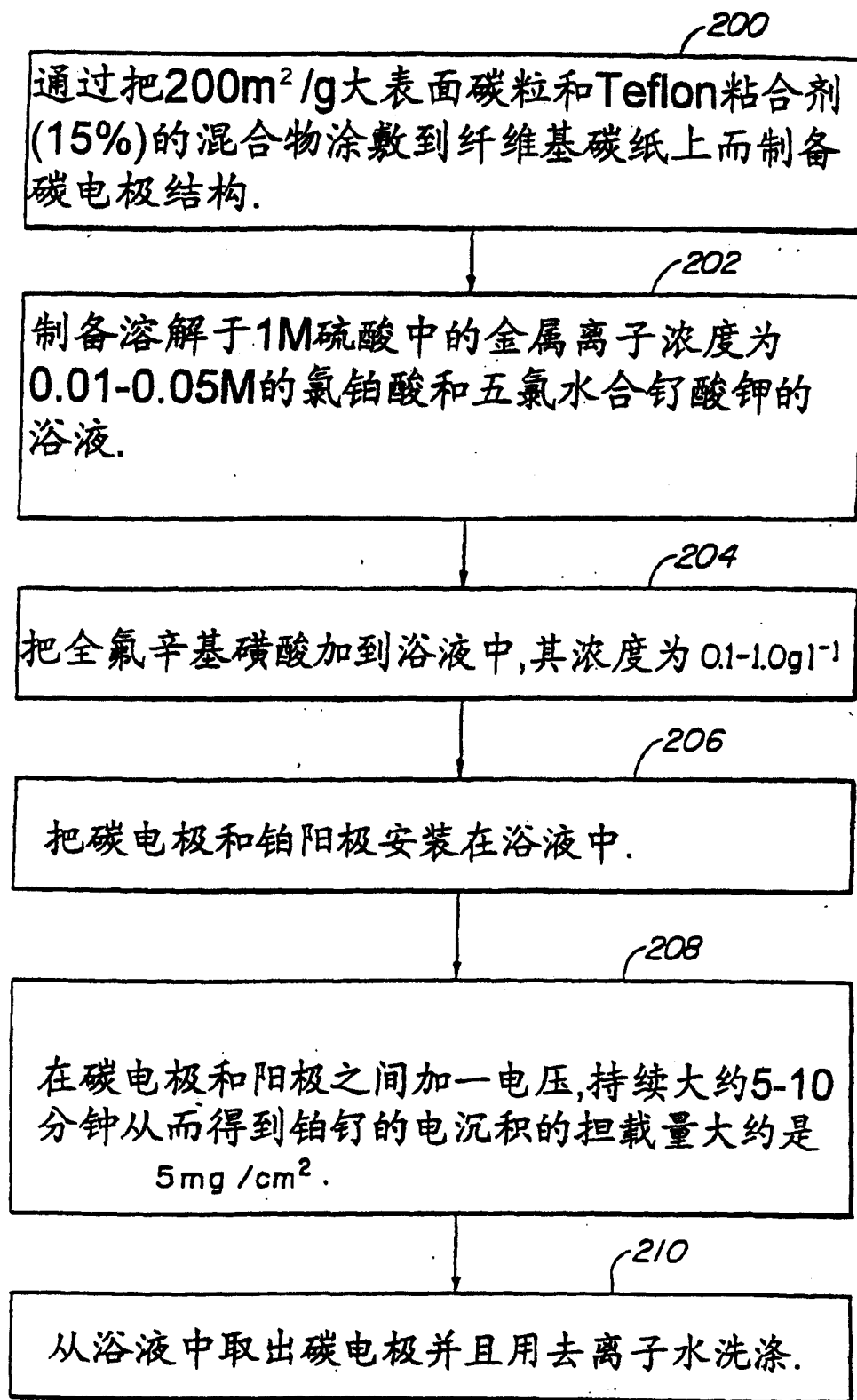
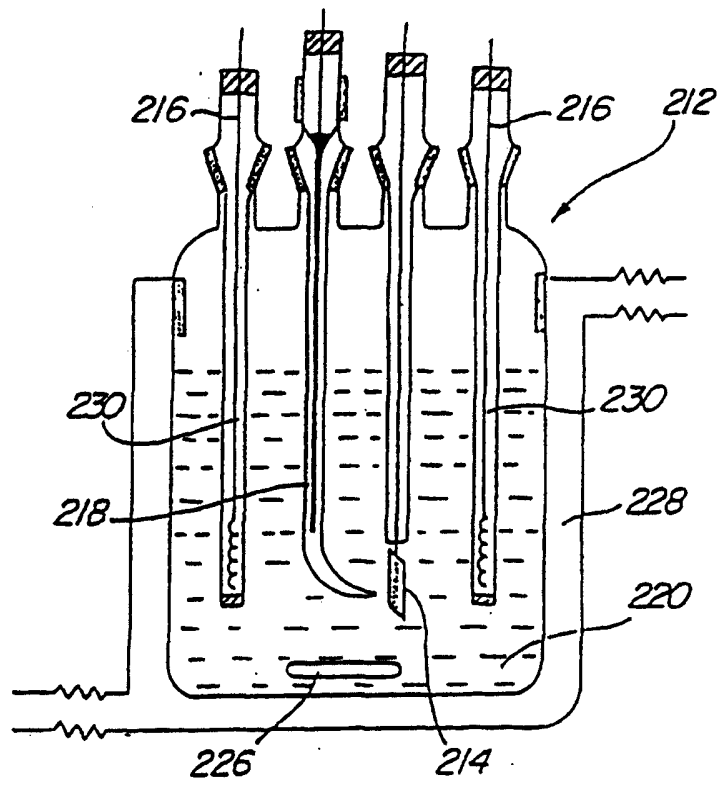


图 9

图 10



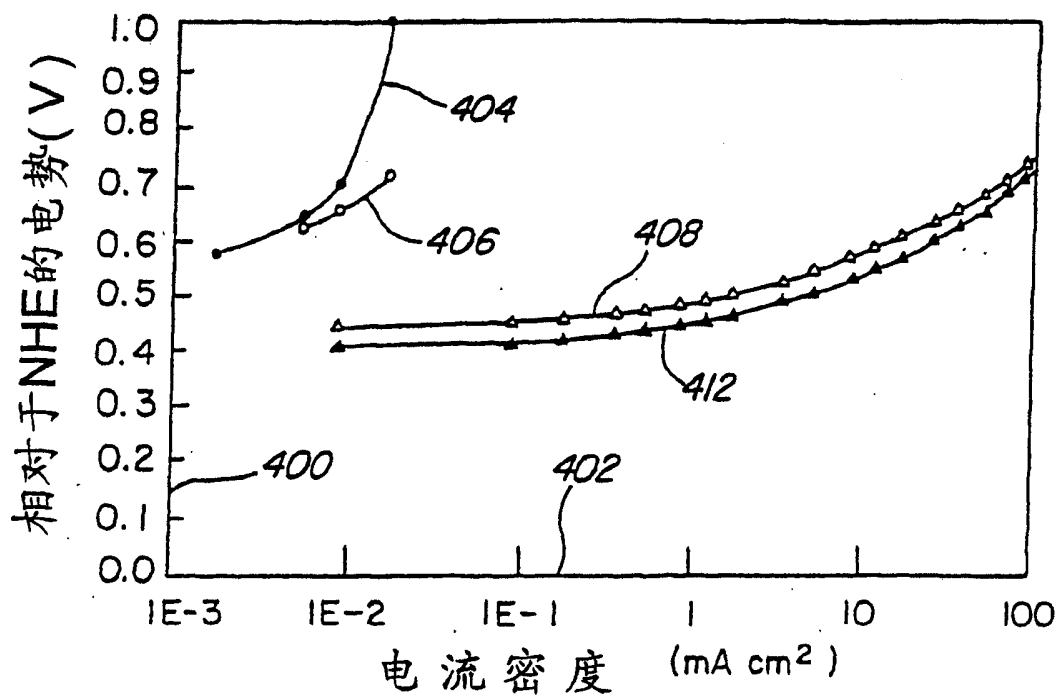


图 12

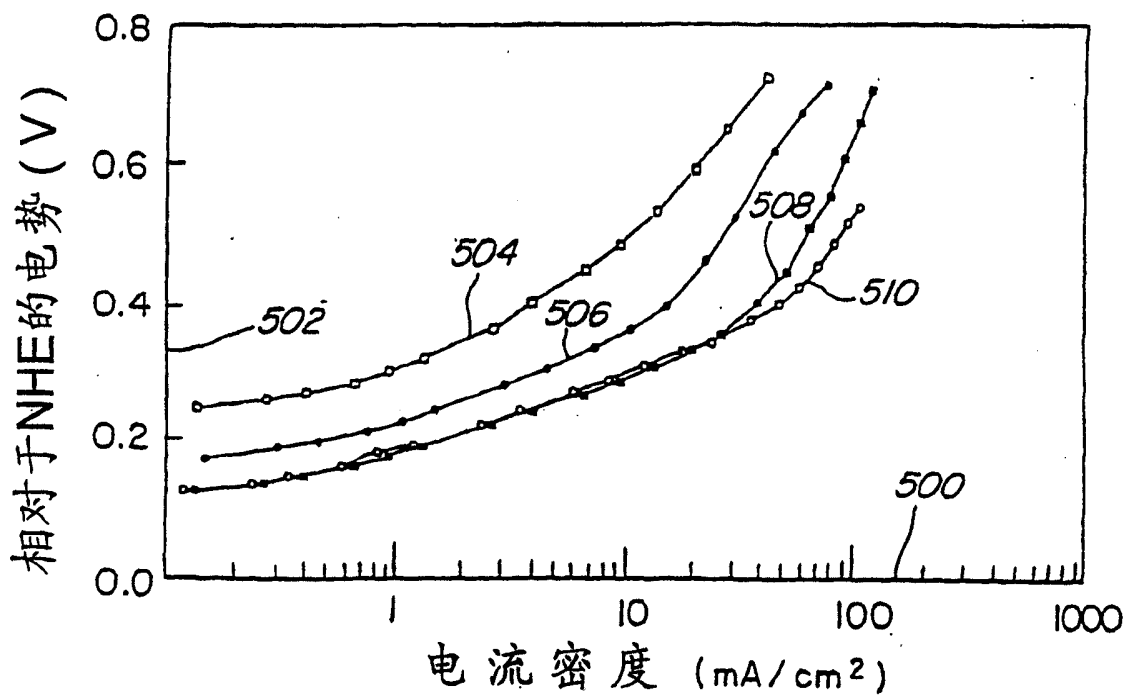


图 13

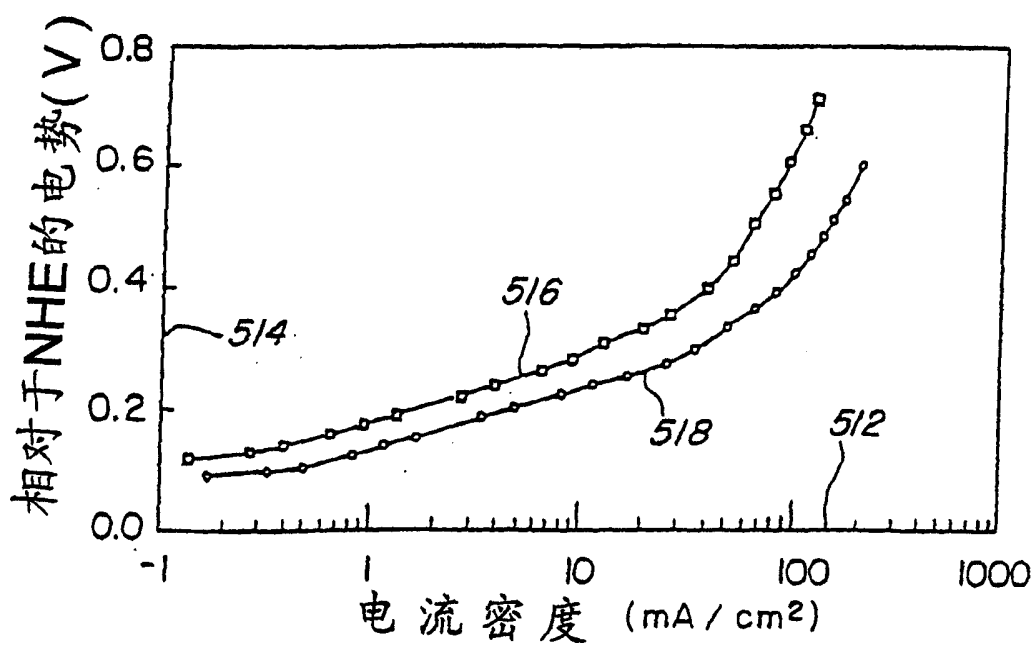


图 14

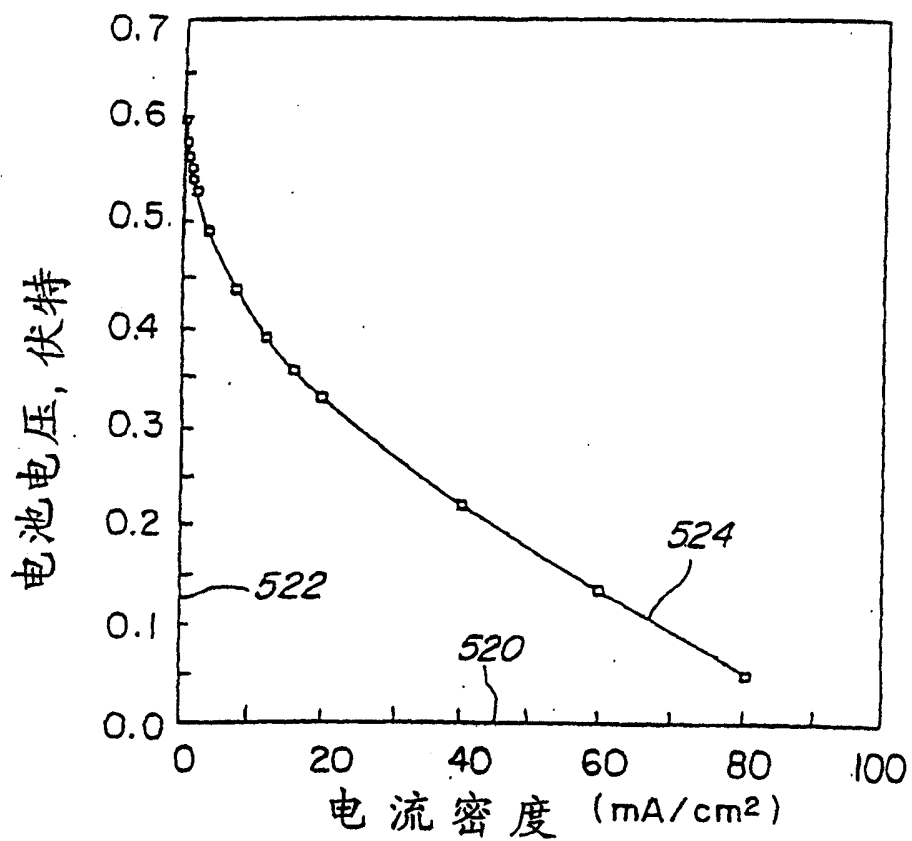


图 15

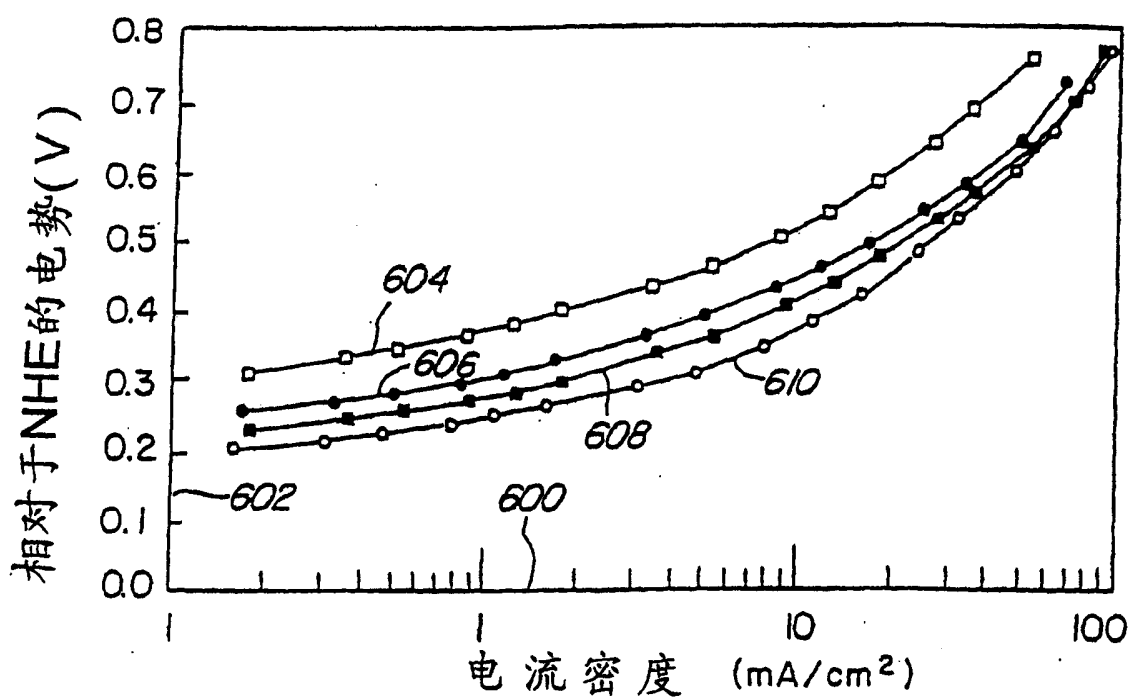


图 16

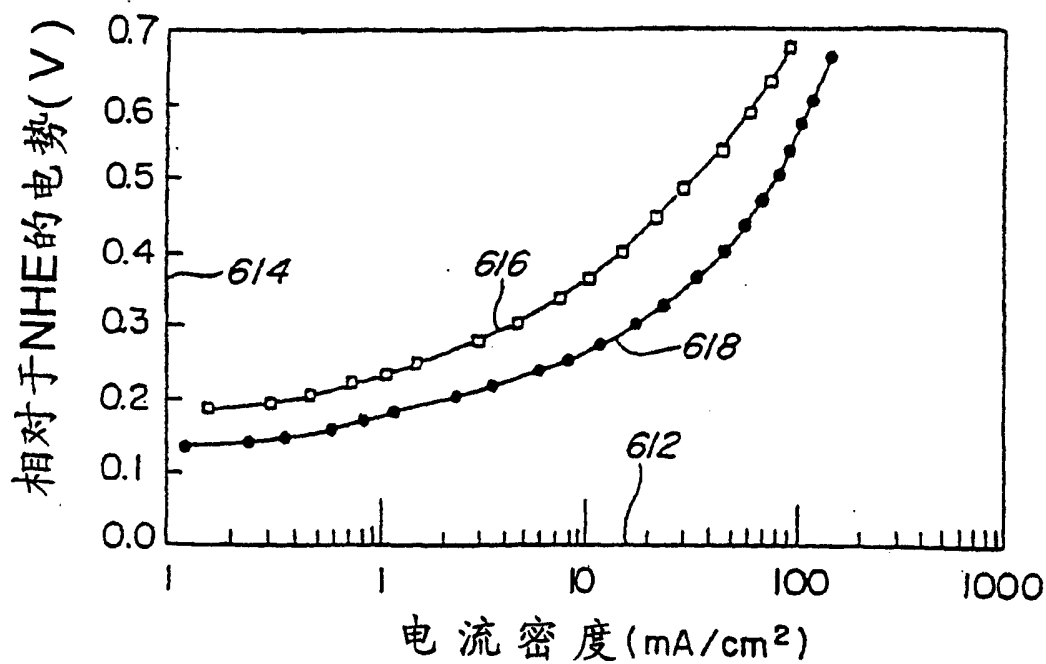


图 17

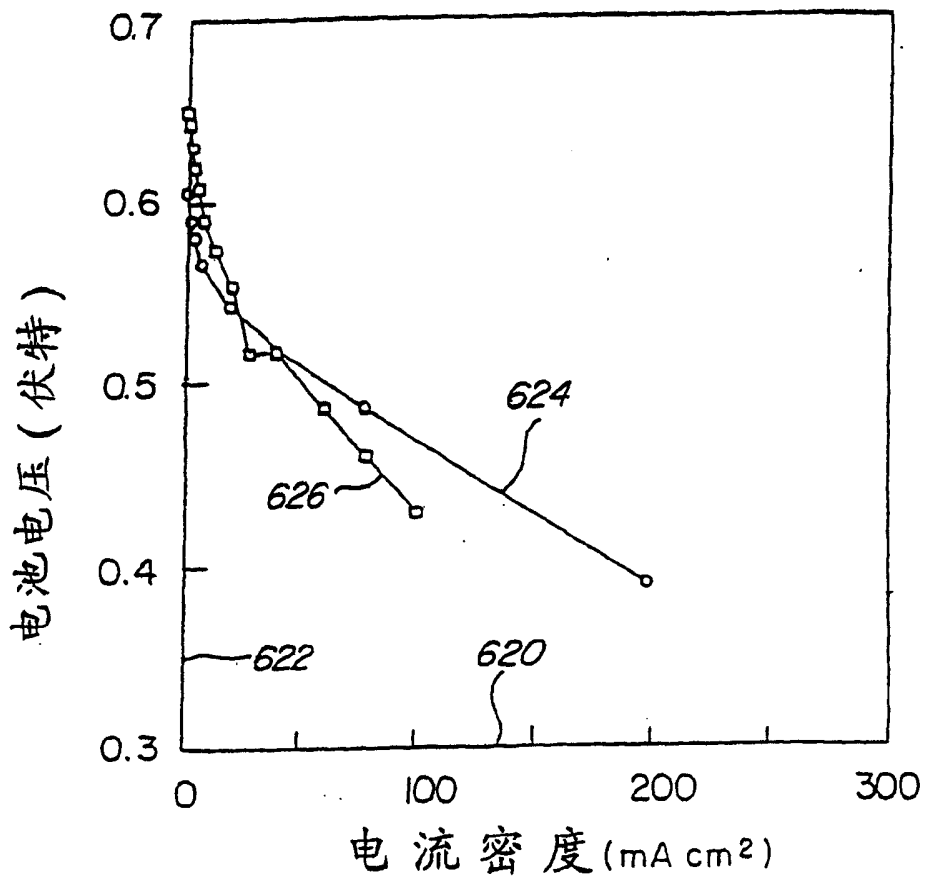


图 18

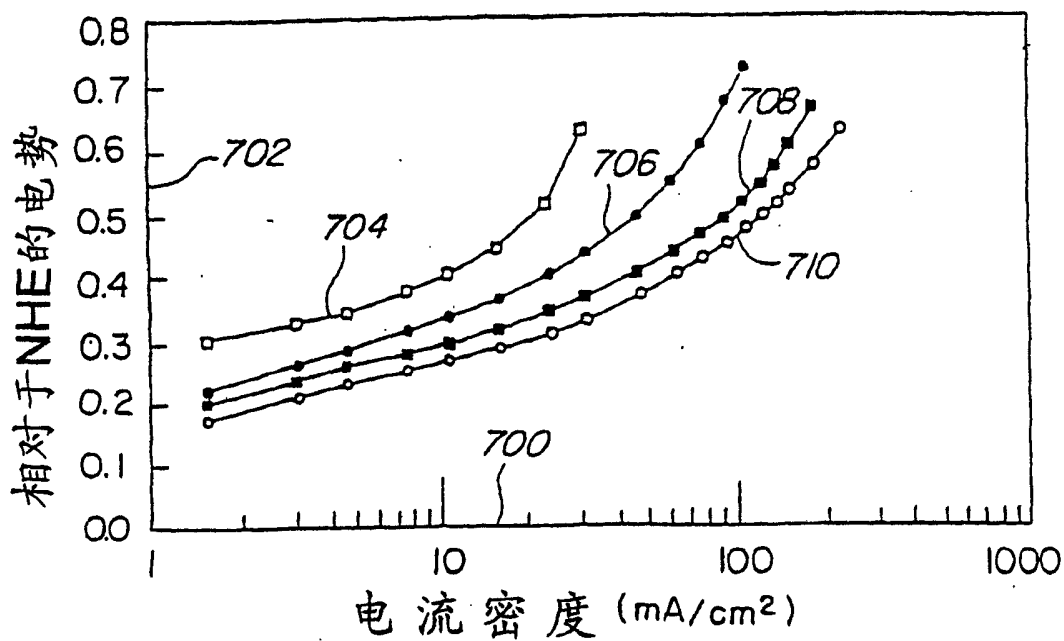


图 19

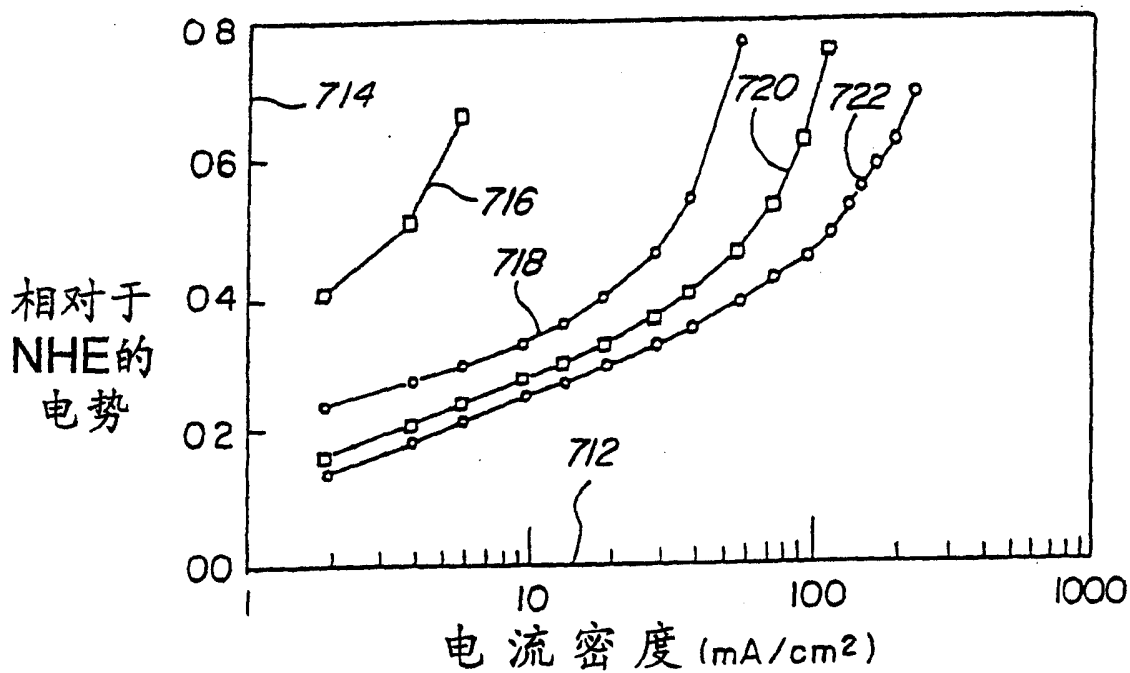


图 20

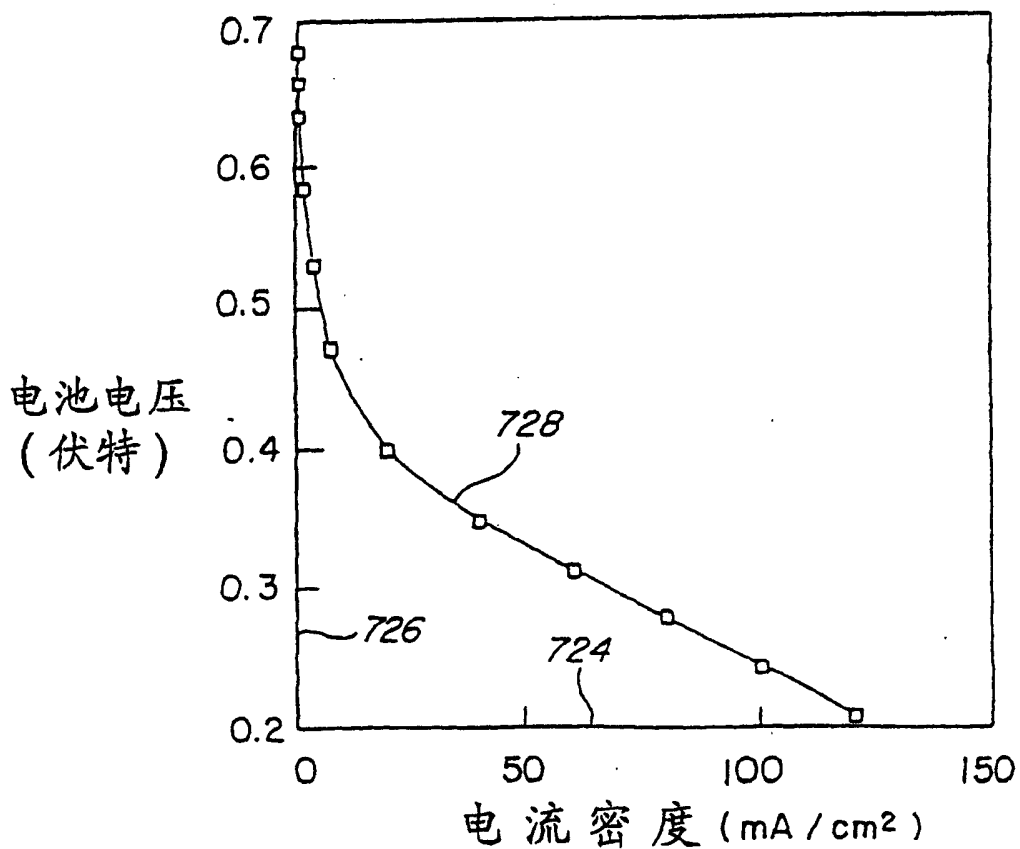


图 21