



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 201570541 U

(45) 授权公告日 2010. 09. 01

(21) 申请号 200920093926. 4

H01M 4/86 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 07. 02

H01M 4/90 (2006. 01)

(73) 专利权人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

H01M 2/02 (2006. 01)

H01M 8/24 (2006. 01)

(72) 发明人 邢巍 冯立纲 刘长鹏 梁亮

(74) 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任
公司 22001

代理人 马守忠

(51) Int. Cl.

H01M 8/10 (2006. 01)

H01M 8/04 (2006. 01)

H01M 8/02 (2006. 01)

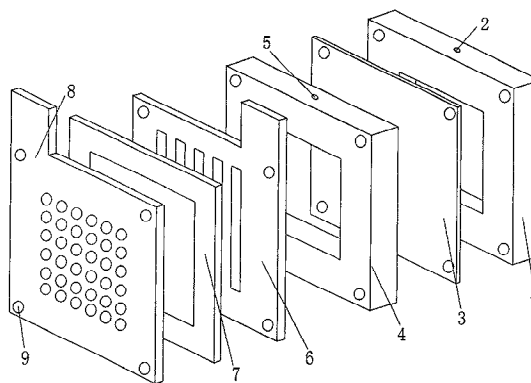
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 实用新型名称

一种采用纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池

(57) 摘要

本实用新型涉及一种采用纯甲醇进料方式的被动式白呼吸直接甲醇燃料电池。该电池构成包括纯甲醇贮存腔, 甲醇缓冲区和电池工作单元。在纯甲醇贮存腔和甲醇缓冲腔之间采用一种特殊的渗透膜来控制甲醇的传递, 实现纯甲醇进料, 以满足甲醇燃料电池的长效工作能力。该电池可以成功的实现纯甲醇进料, 能极大提高燃料电池的工作时间, 提供更高的能量密度。只要通过控制这种膜的面积来控制甲醇的传递速度, 可以很容易的补充电池工作时消耗甲醇的量, 而不需要外加蠕动泵和甲醇传感器来控制燃料的补充。在甲醇缓冲腔, 甲醇燃料以蒸汽形式或液膜形式吸附在电极表面进行反应, 电池可以多个方向放置, 而传统被动式燃料电池由于进料口和出气口均位于燃料贮存腔, 电池只能朝一个方向放置, 否则会导致燃料泄漏。该电池组装简单, 性能可靠, 极大的提高了电池的工作时间, 具有一定的使用价值。



1. 一种采用纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池,其特征在于,该电池为单电池,其构成包括纯甲醇贮存腔(1)、渗透膜(3)、甲醇缓冲区(4);电池单元由电池阳极极板(6)、三合一膜电极(7)和阴极极板(8),用螺钉和螺母配合通过各组元的四个角上的孔(9)把所有的组元进行固定组成电池;纯甲醇贮存腔(1)和甲醇缓冲区(4)作为电池壳体;

在纯甲醇贮存腔(1)上部有进料口(2);在甲醇缓冲区(4)上有用以排出电池工作时产生的二氧化碳气体的孔状气体出口(5);

所述的渗透膜(3)位于纯甲醇贮存腔(1)和甲醇缓冲区(4)之间;

所述的电池单元的单电池的阳极极板(6)和阴极极板(8),其厚度为1-4mm;所述的阳极极板(6)和阴极极板(8)采用的流场为平行流场或孔状的点状流场;

所述的电池单元的单电池的三合一膜电极(7)由中间的质子交换膜(7-1),阳极催化层(7-2),阳极扩散层(7-4),阴极催化层(7-3)和阴极扩散层(7-5)组成。

一种采用纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池

技术领域

[0001] 本实用新型属于电化学燃料电池领域,具体涉及一种采用纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池。

背景技术

[0002] 直接甲醇燃料电池具有结构相对简单、室温工作、燃料易于运输和存储、系统体积比能量高的优点,特别适合作为可移动电源和便携式电源,在通信、交通和国防等领域有着广泛的应用前景,成为近十年来国内外各科研机构、各大公司研发的热点。

[0003] 被动式直接甲醇燃料电池是把液体甲醇直接加入电池内部的储料室,在阳极和储料室间形成一定浓度梯度,使甲醇扩散到阳极上;电池阴极直接暴露在自然空气中,空气中的氧气通过浓差扩散和空气对流等扩散传递形式到达阴极催化层进行电化学还原反应。被动式直接甲醇燃料电池除了具有常规燃料电池的优点外,它还取消了消耗电池系统内能的燃料和氧化剂的供给和循环辅助装置,从而降低了电池本身能量消耗和生产成本,简化了燃料电池结构系统,使电池系统的重量和体积能够顺利实现微型化和商业化。同时,与先进加工技术和先进材料相结合,可以大大促进燃料电池的微型化。正是由于被动式 DMFC 的这些特点,它将替代传统电池成为低功率便携式电子产品的电源,可以说是有望最先实现产业化和实际应用的新型清洁能源,这将形成新的经济增长点,市场前景非常可观。

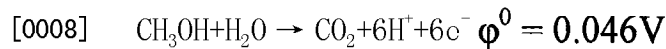
[0004] 甲醇是一种可再生资源,来源丰富,价格便宜,理论比能量达到目前性能最好的锂离子电池的数倍以上。但是,实验中发现如果使用低浓度甲醇,如低于 5M 甲醇溶液则难有如上所说的优点,只有使用高浓度甲醇如 10M 以上到纯甲醇才具有较高的应用前景。研究者们对采用高浓度甲醇进料方式的燃料电池进行了研究,目前主要还是停留在实验室阶段。如 Abdelkareem 等人 (M. Ali Abdelkareem, N. Nakagawa, J. Power Sources 162 (2006) 114.) 采用了多孔碳板来增加阳极甲醇的传质阻力,由于多孔碳板低的孔隙率,导致高浓度的甲醇溶液只能以一定的速率扩散到阳极表面,而阳极表面处的甲醇浓度则保持较低的水平,从而获得较为稳定的电能输出。Kim 等人则使用一种水凝胶来控制甲醇从燃料贮槽到阳极的扩散速度 (W. J. Kim, H. G. Choi, Y. K. Lee, et al., J. Power Sources 163 (2006) 98)。也有采用疏水多孔层来控制甲醇的透过阻力 (Y. Yang, Y. C. Liang, J. Power Sources 165 (2007) 185),还有采用一微管将高浓度甲醇溶液以一定速度输送到膜电极阳极侧的低浓度甲醇溶液区,只要输送的甲醇正好能够与膜电极消耗的甲醇相抵消,电池系统就可以稳定地工作。

[0005] 尽管这些方式有的在一定程度上可以实现高浓度进料,但是其结构比较复杂,增加了电池组装的难度和成本,可靠性需要进一步改进,在实现方式上也有不足之处。因此,为了提高甲醇燃料电池的工作能力,真正将其高的比能量表现出来,必须采用高浓度的甲醇乃至纯甲醇进料。

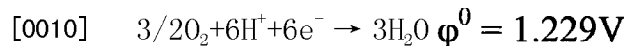
发明内容

[0006] 为了解决现有技术的问题,本实用新型提出了一种采用纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池。首先介绍甲醇燃料电池的工作原理,直接甲醇燃料的电极和电池反应如下:

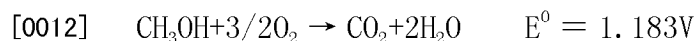
[0007] 阳极反应为 CH_3OH 的电化学氧化:



[0009] 阴极反应为氧的电化学还原:



[0011] 电池总反应为甲醇的完全氧化:



[0013] 从上述反应可以看出来电池工作时,在阳极甲醇发生氧化反应要消耗水,而在阴极的氧还原反应会产生水;而总反应会在阴极侧多生产出一些水。如果膜电极具有一定的返水能力,则从阴极产生的水返回到阳极就能满足电池的正常工作的。本实用新型要求电池的膜电极具有一定的返水能力。

[0014] 如图 1 所示,一种采用纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池的构成包括纯甲醇贮存腔 1、渗透膜 3、甲醇缓冲区 4;电池单元由电池阳极极板 6、三合一膜电极 7 和阴极极板 8,用螺钉和螺母通过各组元的四个角上的孔 9 把所有的组元进行固定组成电池;纯甲醇贮存腔 1 和甲醇缓冲区 4 作为电池壳体,为高分子聚乙烯、聚碳酸酯、有机玻璃、聚丙烯或聚苯乙烯;所采用的材料耐液体燃料甲醇腐蚀,没有污染;

[0015] 在纯甲醇贮存腔 1 上部有进料口 2,用以注入纯甲醇,装入纯甲醇后,将该进料口 2 封死,以防止纯甲醇挥发出来,浪费燃料及污染环境;在甲醇缓冲区 4 上有用以排出电池工作时产生的二氧化碳气体的孔状气体出口 5;

[0016] 所述的渗透膜 3 位于纯甲醇贮存腔 1 和甲醇缓冲区 4 之间;所述的渗透膜 3 为微孔滤膜、超滤膜或渗透汽化膜,该膜能让甲醇缓慢的扩散到电极表面,以气体形式或液膜形式吸附到三合一膜电极 7 阳极电极表面进行反应;通过调节该膜的面积可以控制甲醇的透过的速度,从而可以补充电池工作时消耗的甲醇燃料;

[0017] 所述的电池单元的单电池的阳极极板 6 和阴极极板 8 材料为石墨板、镀金的不锈钢板或镀铂金的钛板,其厚度为 1-4mm;所述的阳极极板 6 和阴极极板 8 采用的流场为平行流场或孔状的点状流场;

[0018] 如图 2 所示,所述的电池单元的单电池的三合一膜电极 7 由中间的质子交换膜 7-1,阳极催化层 7-2,阳极扩散层 7-4,阴极催化层 7-3 和阴极扩散层 7-5 组成;

[0019] 所述的中间的质子交换膜为全氟磺酸质子交换膜;阳极扩散层 7-4 为 5%-15% 质量分数聚四氟乙烯乳液处理的碳纸或碳布;阴极扩散层 7-5 为 15%-40% 质量分数聚四氟乙烯乳液处理的碳纸或碳布;阳极催化层 7-2 为 PtRu 黑或 PtRu/C 电催化剂;阴极催化层 7-3 为 Pt 黑或 Pt/C 电催化剂;

[0020] 所述的电池单元是单电池或电池组;具体的来说单电池是只有一个阴极板、阳极板和一个膜电极组成的电池;而电池组是由二个或二个以上的多个单电池元组成,各个单电池之间不接触,通过导线依次将各单电池的正、负极串联起来组成电池组,图 1 给出的电池单元为单电池。

[0021] 电池工作时,会在阴极侧多生产出一些水,因此,所述的三合一膜电极 7 要求具有一定的返水能力,即电池工作时阴极产生的水能有 20% -90% 返回到阳极,以供甲醇氧化反应所需要的水。

[0022] 有益效果:本实用新型提出的一种采用纯甲醇进料方式的被动式自呼吸直接甲醇燃料电池,可以成功的实现纯甲醇进料,能极大提高燃料电池的工作时间,提供更高的能量,为满足商业应用奠定了基础。采用本实用新型提供的电池结构,在工作时由于纯甲醇进料口已经封死,出气口位于甲醇缓冲区,而在甲醇缓冲区,燃料以气体形式或液膜形式吸附到三合一膜电极阳极电极表面进行反应,不存在燃料泄漏问题,电池可以任意方向放置,而传统被动式燃料电池由于进料口和出气口均位于燃料贮存腔,电池只能朝一个方向放置,否则会导致燃料泄漏。只要采用特殊的渗透膜可以很容易的控制电池中甲醇的传输以补充电池工作时消耗的量,而不需要外加蠕动泵和甲醇传感器来控制燃料的补充,实现方式上更为简便,操作难度更低。采用本实用新型的电池结构,虽然对膜电极返水能力有一定的要求,但是这种返水能力目前已经可以做到,不会成为制约本实用新型应用的因素。该电池组装简单,性能可靠,与采用甲醇溶液作燃料的电池相比,同样条件下工作时间能提高 6-7 倍,因此,在甲醇燃料电池商业应用方面具有一定的使用价值。

[0023] 附图说明

[0024] 图 1 是本实用新型的纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池结构示意图。

[0025] 图 2 是本实用新型的纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池的单电池的三合一膜电极 7 结构示意图。

[0026] 图 3 是采用本实用新型实施例 1 的纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池在 100mA 放电时的工作曲线图。

[0027] 图 4 对比例采用低浓度甲醇溶液 (3M) 电池在 100mA 放电时工作曲线图。

具体实施方式

[0028] 实施例 1

[0029] 如图 1 所示,一种采用纯甲醇进料方式的被动式直接甲醇燃料电池的构成包括纯甲醇贮存腔 1、渗透膜 3、甲醇缓冲区 4;电池单元由电池阳极极板 6、三合一膜电极 7 和阴极极板 8,用螺钉和螺母通过各组元的四个角上的孔 9 把所有的组元进行固定组成电池;纯甲醇贮存腔 1 和甲醇缓冲区 4 作为电池壳体,为高分子聚乙烯、聚碳酸酯、有机玻璃、聚丙烯或聚苯乙烯;所采用的材料耐液体燃料甲醇腐蚀,没有污染;

[0030] 在纯甲醇贮存腔 1 上部有进料口 2,用以注入纯甲醇,装入纯甲醇后,将该进料口 2 封死,以防止纯甲醇挥发出来,浪费燃料及污染环境;在甲醇缓冲区 4 上有用以排出电池工作时产生的二氧化碳气体的孔状气体出口 5;

[0031] 所述的渗透膜 3 位于纯甲醇贮存腔 1 和甲醇缓冲区 4 之间;所述的渗透膜 3 为微孔滤膜、超滤膜或渗透汽化膜,该膜能让甲醇缓慢的扩散到电极表面,以气体形式或液膜形式吸附到三合一膜电极 7 阳极电极表面进行反应;通过调节该膜的面积可以控制甲醇的透过的速度,从而可以补充电池工作时消耗的甲醇燃料;

[0032] 所述的所述的电池单元的单电池的阳极极板 6 和阴极极板 8 材料为石墨板、镀金的不锈钢板或镀铂金的钛板,其厚度为 1-4mm;所述的阳极极板 6 和阴极极板 8 采用的流场

为平行流场或孔状的点状流场；

[0033] 如图 2 所示,所述的电池单元的单电池的三合一膜电极 7 由中间的质子交换膜 7-1,阳极催化层 7-2,阳极扩散层 7-4,阴极催化层 7-3 和阴极扩散层 7-5 组成；

[0034] 所述的中间的质子交换膜为全氟磺酸质子交换膜；阳极扩散层 7-4 为 5% -15% 质量分数聚四氟乙烯乳液处理的碳纸或碳布；阴极扩散层 7-5 为 15% -40% 质量分数聚四氟乙烯乳液处理的碳纸或碳布；阳极催化层 7-2 为 PtRu 黑或 PtRu/C 电催化剂；阴极催化层 7-3 为 Pt 黑或 Pt/C 电催化剂；

[0035] 所述的电池单元是单电池或电池组；具体的来说单电池是只有一个阴极板、阳极板和一个膜电极组成的电池；而电池组是由二个或二个以上的多个单电池元组成,各个单电池之间不接触,通过导线依次将各单电池的正、负极串联起来组成电池组,图 1 给出的电池单元为单电池。

[0036] 电池工作时,会在阴极侧多生产出一些水,因此,所述的三合一膜电极 7 要求具有一定的返水能力,即电池工作时阴极产生的水能有 20% -90% 返回到阳极,以供甲醇氧化反应所需要的水。

[0037] 所述的纯甲醇贮存腔的有效尺寸为 $3\text{cm} \times 3\text{cm} \times 1\text{cm}$,甲醇缓冲区的有效尺寸为 $3\text{cm} \times 3\text{cm} \times 0.3\text{cm}$ ；渗透膜采用渗透汽化膜,其有效面积尺寸为 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ ；在纯甲醇贮存腔上部有进料口,用以注入纯甲醇,装入纯甲醇后,将该进料口用硅胶带封死,以防止纯甲醇挥发出来,浪费燃料及污染环境；在甲醇缓冲区上有个微小的孔状气体出口,用以排出电池工作时产生的二氧化碳气体。三合一膜电极有效尺寸为 $3\text{cm} \times 3\text{cm}$ ；阳极侧电极、阴极侧电极均分为催化层和扩散层两部分,扩散层均为碳纸,其中,阳极聚四氟乙烯乳液质量分为 10%,阴极质量分数为 30%；阳极催化层和阴极催化层分别为商业用 PtRu 黑电催化剂和 Pt 黑电催化剂,载量均为 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ 。阳极、阴极极板为镀金不锈钢片,其中阳极极板上的流场为平行流场,阴极极板上的流场为孔状的点状流场。

[0038] 如图 3 所示该电池在 100mA 放电时的工作曲线图,工作时间大约为 45 个小时远大于对比实例的工作时间。

[0039] 对比例 1 在对比测式中,电池结构去掉了渗透膜和甲醇缓冲腔,作为传统电池用,其它与实施例 1 相同。其中,甲醇贮存腔全部采用浓度为 3mol/L 甲醇溶液,该浓度为自呼吸直接甲醇燃料电池常用浓度,在 100mA 放电时,电池工作曲线如图 4 所示,工作时间约为 7.5 个小时。

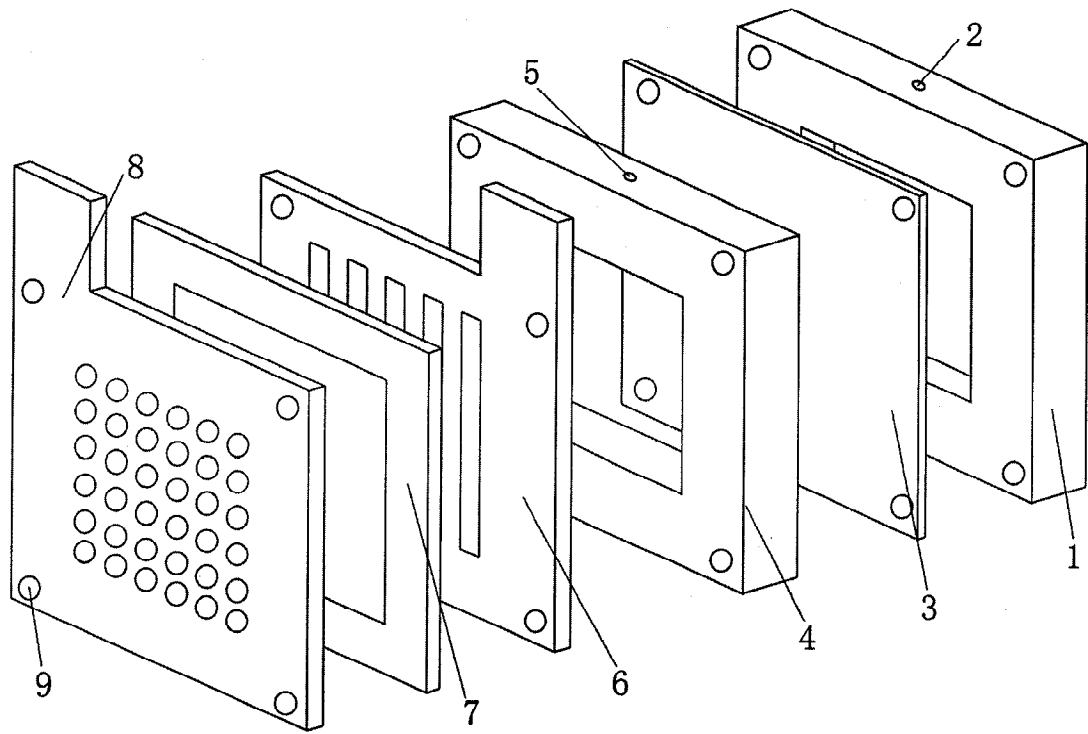


图 1

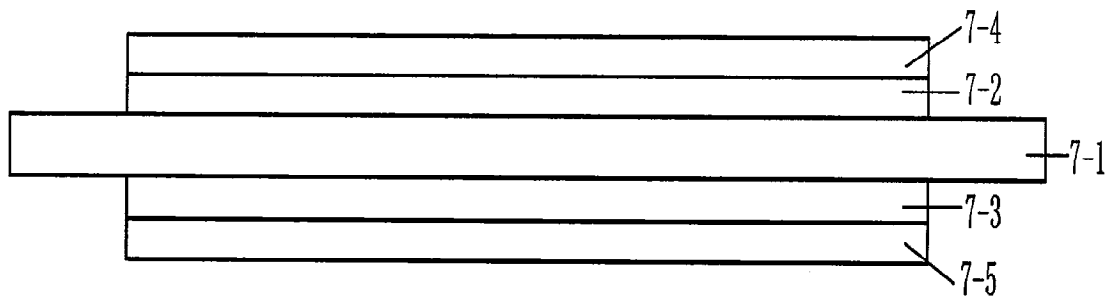


图 2

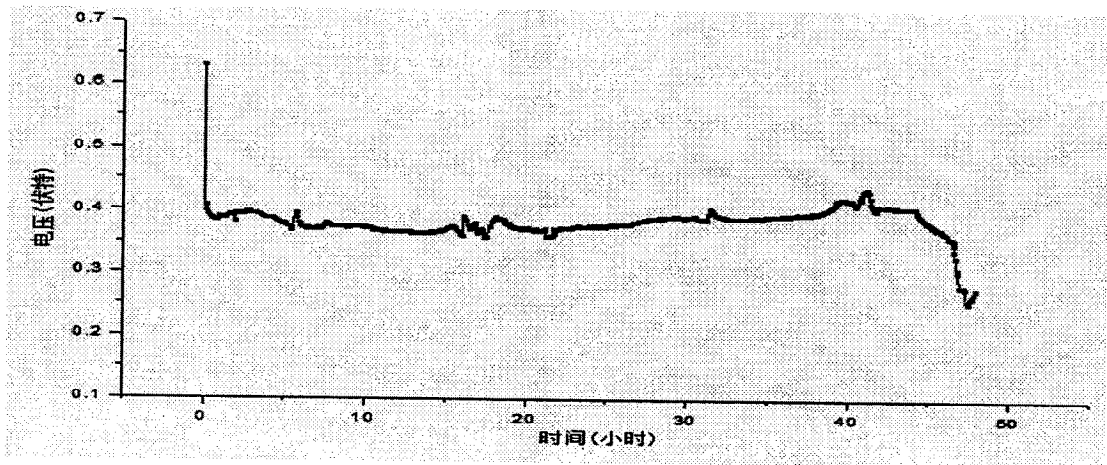


图 3

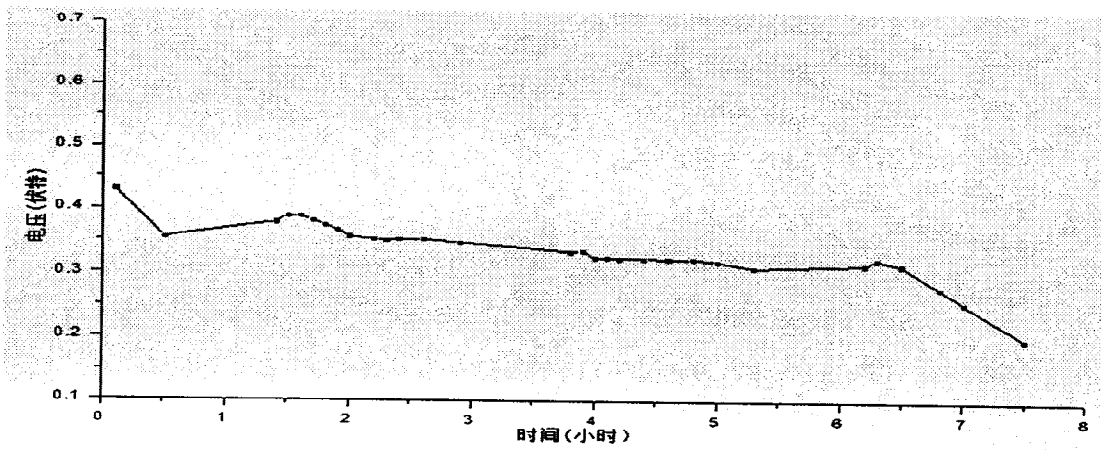


图 4