



(21)申请号 201710213414.6

(22)申请日 2017.04.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106920974 A

(43)申请公布日 2017.07.04

(73)专利权人 南方科技大学

地址 518000 广东省深圳市南山区西丽学苑大道1088号

(72)发明人 徐保民 李向楠 张杰

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 陈小龙

(51)Int.Cl.

H01M 4/90(2006.01)

H01M 8/0239(2016.01)

H01M 8/023(2016.01)

(56)对比文件

CN 106229159 A,2016.12.14,

CN 106328956 A,2017.01.11,

US 2016149249 A1,2016.05.26,

CN 101009387 A,2007.08.01,

CN 1520623 A,2004.08.11,

CN 103387742 A,2013.11.13,

Seung-Yul Lee et al.Nonhumidified Intermediate Temperature Fuel Cells Using Protic Ionic Liquids.《Journal of the American Chemical Society》.2010,第132卷(第28期),摘要,第9767页左栏第2段.

任素贞等.离子液体基质子交换膜的研究进展.《电源技术》.2014,(第2期),第395页右栏第1-5段.

Chuancheng Duan et al.Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures.《Science (New York,N.Y.)》.2015,第349卷(第6254期),第2页左栏第1段,右栏第1段.

Kanwar G.S.Pannu et al.Electrical properties of ionic liquid and double perovskite-type metal oxide composite-A new method to tailor grain-boundary impedance of ceramic electrolytes.《Solid State Ionics》.2013,第232卷摘要,第106右栏第1段,第107页左栏第2-4段.

审查员 何姣

权利要求书5页 说明书9页 附图2页

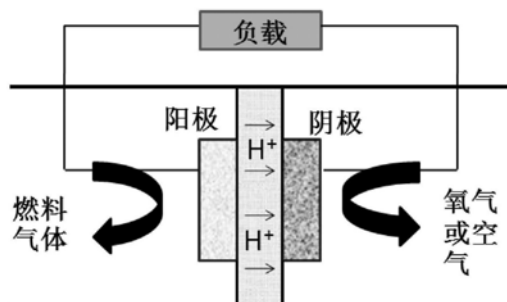
(54)发明名称

一种高温离子液体基燃料电池

(57)摘要

本发明属于电化学及能源材料技术领域,公开了一种高温离子液体基燃料电池,本发明的燃料电池的阴极中包含具有三元电导率(电子、质子、氧离子)的非铂基氧催化剂,使用具有高稳定性以及高离子电导率的离子液体制备离子液体基电解质隔膜应用到燃料电池中,可以配合性地使燃料电池具有优异的效果,本发明的燃料电池可在250~350℃稳定工作,可以直接使用碳氢作为燃料,可有效解决目前质子交换膜燃料电池中对铂等贵金属催化剂的高依赖性、燃料单一性(只能使用纯氢气做燃料)、催化剂易中毒、水热

管理系统复杂等问题,本发明的燃料电池可以是双腔室燃料电池或单腔室燃料电池,有望实现其在交通工具、便携式发电装置等领域的广泛应用。



1. 一种在 $250^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 的范围内稳定工作的燃料电池,其特征在于,所述燃料电池的阴极中包含具有三元电导率的非铂基氧催化剂,而且,所述燃料电池中的电解质隔膜为离子液体基电解质隔膜;

所述具有三元电导率的非铂基氧催化剂为具有电子电导率、质子电导率以及氧离子电导率的非铂基氧催化剂;

所述离子液体基电解质隔膜为聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜、固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜或离子液体基复合凝胶电解质隔膜中的任意一种;

所述聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜通过如下方法制备得到:将聚酰亚胺PI树脂粉溶于溶剂中,然后向得到的溶液中滴入离子液体,搅拌得到均匀溶液,去除溶剂,得到聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜;

所述离子液体与PI树脂粉的质量比为 $1:9\sim 9:1$;

所述燃料电池的电极中包含扩散层,所述扩散层为疏离子液体的扩散层。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,所述具有三元电导率的非铂基氧催化剂包括 $\text{Ba}_{1-y}\text{Co}_x\text{Fe}_{0.8-x}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, BaZrO₃锆基系列、BaCeO₃铈基系列、BaPrO₃镨基系列、LiNiCoO₂系列中的任意一种或至少两种的组合,其中 $0\leq x\leq 0.8, 0\leq y\leq 0.1, \delta$ 为晶格中的氧空位含量。

3. 根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体的离子电导率 $\sigma>0.1\text{S/cm}$ 。

4. 根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为亲水性离子液体或疏水性离子液体中的任意一种。

5. 根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为咪唑类、吡咯类、吡啶类或哌啶类中的任意一种或至少两种的组合。

6. 根据权利要求5所述的燃料电池,其特征在于,所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{dema}][\text{TFO}]$ 、 $[\text{Nim}][\text{TFO}]$ 、 $[\text{C}_3\text{OHmin}][\text{BF}_4]$ 中的任意一种或至少两种的组合。

7. 根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,制备所述聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜的方法中,所述溶剂包括二甲基甲酰胺DMF、N-甲基吡咯烷酮NMP或二甲基乙酰胺DMAc中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,制备所述聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜的方法中,去除溶剂的方式为真空蒸发溶剂或自然挥发溶剂中的任意一种。

9. 根据权利要求8所述的燃料电池,其特征在于,制备所述聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜的方法中,所述真空蒸发的温度为 60°C 。

10. 根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,所述固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜中的固体氧化物为:固体氧化物燃料电池中的固体氧化物电解质。

11. 根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,所述固体氧化物为氧离子导体型氧化物或质子导体型氧化物中的任意一种。

12. 根据权利要求11所述的燃料电池,其特征在于,所述氧离子导体型氧化物包括氧化钪掺杂的氧化铈SDC、氧化钪掺杂的氧化铈GDC、氧化钪稳定掺杂的氧化锆YSZ或镁掺杂镓酸镧LSGM中的任意一种或至少两种的组合。

13. 根据权利要求11所述的燃料电池, 其特征在于, 所述质子导体型氧化物包括 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 或 $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 中的任意一种或两种的组合, 其中, δ 为晶格中的氧空位含量。

14. 根据权利要求11所述的燃料电池, 其特征在于, 所述固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜通过如下方法制备得到: 以固体氧化物作为基底, 在所述基底上真空浸渍离子液体, 干燥, 得到固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜。

15. 根据权利要求1所述的燃料电池, 其特征在于, 所述离子液体基复合凝胶电解质隔膜通过如下两种方式中的任意一种制备得到:

方式一: 将离子液体、聚氧化乙烯PEO与二苯甲酮Bp混匀, 加热并保温, 紫外线UV照射, 得到凝胶, 然后采用玻璃纤维隔膜浸泡凝胶, 然后取出烘干, 得到离子液体基复合凝胶电解质隔膜;

方式二: 将离子液体、PEO与Bp混匀, 加热并保温, UV照射, 得到凝胶, 然后将得到的凝胶刮涂于玻璃纤维隔膜上, 烘干, 得到离子液体基复合凝胶电解质隔膜。

16. 根据权利要求15所述的燃料电池, 其特征在于, 所述方式一和方式二中, 离子液体与PEO的质量比独立地为2:1~15:1。

17. 根据权利要求15所述的燃料电池, 其特征在于, 所述方式一和方式二中, PEO与Bp的质量比均为20:1。

18. 根据权利要求15所述的燃料电池, 其特征在于, 所述方式一和方式二中, 加热到的温度独立地为87℃~150℃。

19. 根据权利要求15所述的燃料电池, 其特征在于, 所述方式一和方式二中, 保温的时间独立地为1h~24h。

20. 根据权利要求1所述的燃料电池, 其特征在于, 所述电极为阴极和/或阳极。

21. 根据权利要求1所述的燃料电池, 其特征在于, 当燃料电池中的离子液体基电解质隔膜为聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜或离子液体基复合凝胶电解质隔膜中的任意一种时, 所述燃料电池中的电极通过如下方法制备得到:

(A) 以碳纸为基底, 在碳纸基底上均匀刷涂疏离子液体的浆料, 干燥, 得到位于碳纸基底上的疏离子液体的扩散层;

(B) 配制均匀的电极浆料, 然后滴入粘合剂, 超声分散均匀形成墨水状的浆料, 然后干燥至得到膏状物;

(C) 将步骤(B)得到的膏状物均匀涂覆于步骤(A)的位于碳纸基底上的疏离子液体的扩散层的表面, 干燥, 得到电极。

22. 根据权利要求21所述的燃料电池, 其特征在于, 所述电极为阴极或阳极中的任意一种。

23. 根据权利要求21所述的燃料电池, 其特征在于, 步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为亲水性聚合物或疏水性聚合物中的任意一种。

24. 根据权利要求21所述的燃料电池, 其特征在于, 步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体包括聚四氟乙烯PTFE、聚偏氟乙烯PVDF、聚酰亚胺PI或聚乙二醇PEG中的任意一种或至少两种的组合。

25. 根据权利要求21所述的燃料电池, 其特征在于, 当所述离子液体基电解质隔膜中的

离子液体为亲水性离子液体时,步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为疏水性聚合物。

26.根据权利要求25所述的燃料电池,其特征在于,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为亲水性离子液体时,步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为PTFE或PI中的任意一种或两种的组合。

27.根据权利要求21所述的燃料电池,其特征在于,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为疏水性离子液体时,步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为亲水性聚合物。

28.根据权利要求27所述的燃料电池,其特征在于,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为疏水性离子液体时,步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为PEG。

29.根据权利要求21所述的燃料电池,其特征在于,当所述电极为阴极时,步骤(B)所述电极浆料为阴极浆料,所述阴极浆料中包含具有三元电导率的非铂基氧催化剂、水和异丙醇。

30.根据权利要求21所述的燃料电池,其特征在于,当所述电极为阳极时,步骤(B)所述电极浆料为阳极浆料,所述阳极浆料中包含Ni和/或NiO。

31.根据权利要求21所述的燃料电池,其特征在于,步骤(B)所述粘合剂为PTFE溶液。

32.根据权利要求21所述的燃料电池,其特征在于,步骤(B)所述超声的时间为30min。

33.根据权利要求21所述的燃料电池,其特征在于,步骤(B)所述干燥为:60℃真空干燥。

34.根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,当燃料电池中的离子液体基电解质隔膜为固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜时,所述燃料电池中的电极通过如下方法一或方法二中的任意一种制备得到,其中

方法一为:配制包含乙基纤维素EC和松油醇的浆料,向所得浆料中加入电极粉体,研磨,然后将研磨后得到的电极浆料涂覆到固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜上,烧结,再在烧结产物上刷涂疏离子液体的浆料,干燥,得到电极;

方法二为:(I)将电极粉体压制成片,退火处理,得到电极基片;(II)配制包含EC、异丙醇和松油醇的胶液,加入电极粉体,超声搅拌,消泡处理,得到电极粉体的浆料;(III)在步骤(I)得到的电极基片的表面旋涂步骤(II)的浆料,烧结,得到电极。

35.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述电极为阴极时,所述电极粉体为阴极粉体,所述阴极粉体中包含具有三元电导率的非铂基氧催化剂。

36.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述电极为阴极时,所述烧结为:800℃烧结2h。

37.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述电极为阳极时,所述电极粉体为阳极粉体,所述阳极粉体中包含Ni和SDC。

38.根据权利要求37所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述电极为阳极时,所述电极粉体为阳极粉体,所述阳极粉体为由Ni和SDC的复合粉体。

39.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述电极为阴极时,所述烧结为:700℃烧结2h。

40.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,所述电极浆料为阴极浆

料和阳极浆料中的任意一种,且涂覆时,阴极浆料和阳极浆料分别涂覆到固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜上的两侧。

41.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,所述乙基纤维素和松油醇的质量比为1:4。

42.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,向所得浆料中加入电极粉体后,研磨的时间为3h。

43.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,所述涂覆的面积为 0.50cm^2 。

44.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体包括PTFE、PVDF、PI或PEG中的任意一种或至少两种的组合。

45.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为亲水性离子液体时,所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为疏水性聚合物。

46.根据权利要求45所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为亲水性离子液体时,所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为PTFE或PI中的任意一种或两种的组合。

47.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为疏水性离子液体时,所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为亲水性聚合物。

48.根据权利要求47所述的燃料电池,其特征在于,方法一中,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为疏水性离子液体时,所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为PEG。

49.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法二中,步骤(I)所述电极粉体为阳极粉体。

50.根据权利要求49所述的燃料电池,其特征在于,方法二中,步骤(I)所述电极粉体为NiO、SDC和石墨粉的混合物。

51.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法二中,步骤(I)所述退火处理为:950℃退火4h。

52.根据权利要求34所述的燃料电池,其特征在于,方法二中,步骤(III)所述烧结为:1100℃烧结4h。

53.根据权利要求1所述的燃料电池,其特征在于,所述燃料电池的电极中还包含高电子电导率的材料、高氧离子电导率的材料或高质子电导率的材料中的任意一种或至少两种的组合。

54.根据权利要求53所述的燃料电池,其特征在于,所述高电子电导率的材料包括Ag、Ni或Co中的任意一种或至少两种的组合。

55.根据权利要求53所述的燃料电池,其特征在于,所述高氧离子电导率的材料包括混合氧离子电子导体BSCF系列或PBCO系列中的任意一种或两种的组合。

56.根据权利要求53所述的燃料电池,其特征在于,所述高质子电导率的材料包括 $\text{CeP}_2\text{O}_7/\text{BP}_2\text{O}_4$ 复合物。

57.根据权利要求53所述的燃料电池,其特征在于,所述燃料电池为电解质支撑型燃料

电池或阳极支撑型燃料电池中的任意一种。

58. 根据权利要求53所述的燃料电池,其特征在于,当燃料电池的电解质隔膜为聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜或离子液体基复合凝胶电解质隔膜中的任意一种时,所述燃料电池为电解质支撑型燃料电池。

59. 根据权利要求53所述的燃料电池,其特征在于,当燃料电池的电解质隔膜为固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜时,所述燃料电池为电解质支撑型燃料电池或阳极支撑型燃料电池中的任意一种。

60. 根据权利要求53所述的燃料电池,其特征在于,所述燃料电池为单腔室型燃料电池或双腔室型燃料电池中的任意一种。

61. 根据权利要求60所述的燃料电池,其特征在于,所述单腔室型燃料电池中,阴极和阳极位于同面或位于异面。

62. 根据权利要求60所述的燃料电池,其特征在于,所述单腔室型燃料电池中,包含两组或多于两组的电极,即在同一个离子液体基电解质隔膜上形成两个或多于两个电池,形成的电池之间以串联或并联的形式组合输出电能。

一种高温离子液体基燃料电池

技术领域

[0001] 本发明属于电化学及能源材料技术领域,涉及一种燃料电池,尤其涉及一种高温离子液体基燃料电池。

背景技术

[0002] 燃料电池作为一种能量转换装置,具有高效、清洁、易模块化、环境适应性强、不需要并网发电等优点,因此,可被广泛应用于固定式发电系统、家用分布式电源、交通运输、便携式电子设备等国民生产生活领域,是未来清洁能源产业最具潜力的技术之一。目前,最受科学家及工程技术人员关注的两类燃料电池——交换膜燃料电池(PEMFC)和固体氧化物燃料电池(SOFC)——都因各自的局限性而无法产业化,如PEMFC具有高度依赖铂催化剂、碳氢燃料副产物易毒化催化剂、质子导体易损失、水热管理系统复杂、以及燃料单一(只能使用纯氢气)等缺点;而SOFC的工作温度被限制在600℃以上,从而引起制备工艺复杂、造价高、对材料热兼容性要求高等问题。

[0003] 因而有必要开发一种制备低成本、可直接使用碳氢燃料、无需水管理系统等优点的燃料电池。

发明内容

[0004] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的在于提供一种高温离子液体基燃料电池,本发明的燃料电池可以在250℃~350℃的范围内稳定工作,可解决现有质子燃料电池高度依赖铂催化剂、催化剂易中毒、质子导体易损失、水热管理系统复杂等问题以及固体氧化物燃料电池的工作温度被限制在600℃以上引起制备工艺复杂、造价高、对材料热兼容性要求高等问题。

[0005] 为达上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种燃料电池,尤其是一种高温离子液体基燃料电池,所述燃料电池的阴极中包含具有三元电导率的非铂基氧催化剂,而且,所述燃料电池中的电解质隔膜为离子液体基电解质隔膜。

[0007] 本发明所述“具有三元电导率的非铂基氧催化剂”指:该非铂基氧催化剂具有电子电导率、质子电导率以及氧离子电导率。

[0008] 本发明所述“离子液体基电解质隔膜”指:该电解质隔膜的制备过程中加入了离子液体作为原料。

[0009] 本发明的离子液体基电解质隔膜中的离子液体具有高稳定性(250℃~350℃)以及高离子电导率($\sigma > 0.1 \text{ S/cm}$)。

[0010] 本发明通过限定燃料电池的阴极中包含具有三元电导率的非铂基氧催化剂,并配合性地限定燃料电池中的电解质隔膜为离子液体基电解质隔膜,可以制备得到能够在250℃~350℃稳定工作的燃料电池。而且,该燃料电池可以以碳氢作为燃料,既可以做成单腔室的燃料电池,又可以做成双腔室的燃料电池。

[0011] 本发明的燃料电池的燃料可以是碳氢燃料,比如烷烃类燃料或液体石油等。

[0012] 优选地,所述具有三元电导率的非铂基氧催化剂包括但不限于 $Ba_{1-y}Co_xFe_{0.8-x}Zr_{0.1}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (其中, $0 \leq x \leq 0.8$, $0 \leq y \leq 0.1$, δ 为晶格中的氧空位含量)、BaZrO₃锆基系列、BaCeO₃铈基系列、BaPrO₃镨基系列、LiNiCoO₂系列中的任意一种或至少两种的。

[0013] 本发明中的具有三元电导率的非铂基氧催化剂可以是市售的,也可以是制备得到的,比如可以参照现有技术中的方法[Chuan Cheng Duan, Jianhua Tong, Meng Shang, Stefan Nikodemski, Michael Sanders, Sandrine Ricote, Ali Almonsoori, Ryan O' Hayre. Readily processed protonic ceramic fuel cells with high performance at low temperatures[J]. Science Express 23 July 2015/10.1126/science.aab 3987]进行制备。

[0014] 优选地,所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体的离子电导率 $\sigma > 0.1 S/cm$,例如 σ 为 $0.15 S/cm$ 、 $0.2 S/cm$ 、 $0.3 S/cm$ 、 $0.35 S/cm$ 、 $0.4 S/cm$ 、 $0.5 S/cm$ 、 $0.6 S/cm$ 或 $0.8 S/cm$ 等。

[0015] 优选地,所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为亲水性离子液体或疏水性离子液体中的任意一种。

[0016] 优选地,所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为咪唑类、吡咯类、吡啶类或哌啶类中的任意一种或至少两种的组合,优选为[Bmim][BF₄]、[dema][TFO]、[Nim][TFO]、[C₃OHmin][BF₄]中的任意一种或至少两种的组合。

[0017] 作为本发明所述燃料电池的优选技术方案,所述离子液体基电解质隔膜为聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜、固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜或离子液体基复合凝胶电解质隔膜中的任意一种。

[0018] 优选地,所述聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜通过如下方法制备得到:将聚酰亚胺PI树脂粉溶于溶剂中,然后向得到的溶液中滴入离子液体,搅拌得到均匀溶液,去除溶剂,得到聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜(简称为PI/IL复合电解质隔膜)。

[0019] 优选地,所述溶剂包括但不限于二甲基甲酰胺(N,N-Dimethylformamide,DMF)、N-甲基吡咯烷酮(1-Methyl-2-pyrrolidinone,NMP)或二甲基乙酰胺(Dimethylacetamide,DMAc)中的任意一种或至少两种的组合。

[0020] 优选地,所述离子液体与PI树脂粉的质量比为1:9~9:1,例如为1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2或9:1等。

[0021] 优选地,去除溶剂的方式为真空蒸发溶剂或自然挥发溶剂中的任意一种。

[0022] 优选地,所述真空蒸干的温度为60℃。

[0023] 优选地,所述固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜中的固体氧化物为:固体氧化物燃料电池中的固体氧化物电解质,例如可以是电解质支撑型固体氧化物燃料电池中的固体氧化物电解质,也可以是阳极支撑型固体氧化物燃料电池中的固体氧化物电解质。

[0024] 优选地,所述固体氧化物为氧离子导体型氧化物或质子导体型氧化物中的任意一种或两种的组合。

[0025] 优选地,所述氧离子导体型氧化物包括氧化钐掺杂的氧化铈(Sm-Doped Ceria,SDC)、氧化钆掺杂的氧化铈(Gadolinia-Doped Ceria,GDC)、氧化钇稳定掺杂的氧化锆YSZ或镁掺杂镓酸镧LSGM中的任意一种或至少两种的组合,但并不限于上述列举的物质,其他本领域常用的氧离子导体型氧化物也可用于本发明。

[0026] 优选地,所述质子导体型氧化物包括 $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 或 $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 中的任意一种或两种的组合,其中, δ 为晶格中的氧空位含量,但并不限于上述列举的物质,其他本领域常用的质子导体型氧化物也可用于本发明。

[0027] 优选地,所述固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜通过如下方法制备得到:以固体氧化物作为基底,在基底上真空浸渍离子液体,干燥,得到固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜。

[0028] 本发明所述“在基底上真空浸渍离子液体”可以是直接在固体氧化物基底上真空浸渍离子液体;也可以是在将不含离子液体的固体氧化物与阴极结合之后,从阴极一端真空浸渍离子液体,利用毛细作用力使离子液体浸入到电解质隔膜中,形成固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜。

[0029] 优选地,所述离子液体基复合凝胶电解质隔膜通过如下两种方式中的任意一种制备得到:

[0030] 方式一:将离子液体、聚氧化乙烯PEO与二苯甲酮Bp混匀,加热并保温,紫外线UV照射,得到凝胶,然后采用玻璃纤维隔膜浸泡凝胶,然后取出烘干,得到离子液体基复合凝胶电解质隔膜。

[0031] 方式二:将离子液体、PEO与Bp混匀,加热并保温,UV照射,得到凝胶,然后将得到的凝胶刮涂于玻璃纤维隔膜上,烘干,得到离子液体基复合凝胶电解质隔膜。

[0032] 优选地,所述方式一和方式二中,离子液体与PEO的质量比独立地为2:1~15:1,例如为2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1、8.5:1、9:1、10:1、12:1、13:1、14:1或15:1等。

[0033] 优选地,所述方式一和方式二中,PEO与Bp的质量比均为20:1。

[0034] 优选地,所述方式一和方式二中,加热到的温度独立地为 87°C ~ 150°C ,例如为 87°C 、 90°C 、 95°C 、 98°C 、 100°C 、 105°C 、 110°C 、 115°C 、 117°C 、 120°C 、 125°C 、 130°C 、 132.5°C 、 135°C 、 140°C 、 145°C 或 150°C 等。

[0035] 优选地,所述方式一和方式二中,保温的时间独立地为1h~24h,例如为1h、3h、4h、5h、7h、8h、10h、11.5h、13h、15h、18h、20h、22h或24h等。

[0036] 作为本发明所述燃料电池的优选技术方案,所述燃料电池的电极中包含扩散层,所述扩散层为疏离子液体的扩散层。

[0037] 优选地,所述电极为阴极和/或阳极,即可以在阴极中包含扩散层,也可以在阳极中包含扩散层,还可以使阴极和阳极中都包含扩散层。

[0038] 本发明通过使用特定的疏离子液体的扩散层,与本发明的离子液体基电解质隔膜配合使用,可以达到防止离子液体淹没电极的效果,进一步配合本发明中在阴极中加入具有三元电导率的非铂基氧催化剂,可以实现制备得到的燃料电池在较高的温度下稳定工作,而且,可以做成以碳氢作为燃料的单腔室燃料电池及双腔室燃料电池。

[0039] 本发明中,所述“疏离子液体的扩散层”指:该扩散层具有疏离子液体的能力。

[0040] 作为本发明所述燃料电池的优选技术方案,当燃料电池中的离子液体基电解质隔膜为聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜或离子液体基复合凝胶电解质隔膜中的任意一种时,所述燃料电池中的电极(阴极或阳极中的任意一种)通过如下方法制备得到:

[0041] (A) 以碳纸为基底,在碳纸基底上均匀刷涂疏离子液体的浆料,干燥,得到位于碳纸基底上的疏离子液体的扩散层;

[0042] (B) 配制均匀的电极浆料,然后滴入粘合剂,超声分散均匀形成墨水状的浆料,然后干燥至得到膏状物;

[0043] (C) 将步骤(B)得到的膏状物均匀涂覆于步骤(A)的位于碳纸基底上的疏离子液体的扩散层的表面,干燥,得到电极;

[0044] 优选地,所述电极为阴极或阳极中的任意一种;

[0045] 优选地,步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为亲水性聚合物或疏水性聚合物中的任意一种。

[0046] 优选地,步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体包括聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene,PTFE)、聚偏氟乙烯(Polyvinylidene fluoride,PVDF)、聚酰亚胺(polyimide,PI)或聚乙二醇(Polyethylene glycol,PEG)中的任意一种或至少两种的组合,但并不限于上述列举的物质,其他本领域常用的可以疏离子液体的聚合物也可用于本发明。

[0047] 本发明中,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为亲水性离子液体时,步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为疏水性聚合物,优选为PTFE或PI中的任意一种或两种的组合。

[0048] 本发明中,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为疏水性离子液体时,步骤(A)所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为亲水性聚合物,优选为PEG。

[0049] 优选地,当所述电极为阴极时,步骤(B)所述电极浆料为阴极浆料,所述阴极浆料中包含具有三元电导率的非铂基氧催化剂、水和异丙醇。

[0050] 优选地,当所述电极为阳极时,步骤(B)所述电极浆料为阳极浆料,所述阳极浆料中包含Ni。

[0051] 优选地,步骤(B)所述粘合剂为PTFE溶液。

[0052] 优选地,步骤(B)所述超声的时间为30min。

[0053] 优选地,步骤(B)所述干燥为:60℃真空干燥。

[0054] 作为本发明所述燃料电池的优选技术方案,当燃料电池中的离子液体基电解质隔膜为固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜时,所述燃料电池中的电极(阴极或阳极中的任意一种)通过如下方法一或方法二中的任意一种制备得到,其中

[0055] 方法一为:配制包含乙基纤维素EC和松油醇的浆料,向所得浆料中加入电极粉体,研磨,然后将研磨后得到的电极浆料涂覆到固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜上,烧结,再在烧结产物上刷涂疏离子液体的浆料,干燥,得到电极。

[0056] 方法二为:(I)将电极粉体压制成片,退火处理,得到电极基片;(II)配制包含EC、异丙醇和松油醇的胶液,加入电极粉体,超声搅拌,消泡处理,得到电极粉体的浆料;(III)在步骤(I)得到的电极基片的表面旋涂步骤(II)的浆料,烧结,得到电极。

[0057] 优选地,方法一中,当所述电极为阴极时,所述电极粉体为阴极粉体,所述阴极粉体中包含具有三元电导率的非铂基氧催化剂。

[0058] 优选地,方法一中,当所述电极为阴极时,所述烧结为:800℃烧结2h。

[0059] 优选地,方法一中,当所述电极为阳极时,所述电极粉体为阳极粉体,所述阳极粉体中包含Ni和SDC,优选为由Ni和SDC的复合粉体。

[0060] 优选地,方法一中,当所述电极为阴极时,所述烧结为:700℃烧结2h。

[0061] 本发明中,所述电极浆料为阴极浆料和阳极浆料中的任意一种,且涂覆时,阴极浆料和阳极浆料分别涂覆到固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜上的两侧。

[0062] 优选地,方法一中,所述乙基纤维素和松油醇的质量比为1:4。

[0063] 优选地,方法一中,向所得浆料中加入电极粉体后,研磨的时间为3h。

[0064] 优选地,方法一中,所述涂覆的面积为 0.5cm^2 。

[0065] 优选地,方法一中,所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体包括PTFE、PVDF、PI或PEG中的任意一种或至少两种的组合。

[0066] 本发明中,方法一中,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为亲水性离子液体时,所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为疏水性聚合物,优选为PTFE或PI中的任意一种或两种的组合。

[0067] 本发明中,方法一中,当所述离子液体基电解质隔膜中的离子液体为疏水性离子液体时,所述疏离子液体的浆料中的疏离子液体为亲水性聚合物,优选为PEG。

[0068] 优选地,方法二中,步骤(I)所述电极粉体为阳极粉体,优选为NiO、SDC和石墨粉的混合物。

[0069] 优选地,方法二中,步骤(I)所述退火处理为:950℃退火4h。

[0070] 优选地,方法二中,步骤(III)所述烧结为:1100℃烧结4h。

[0071] 作为本发明所述燃料电池的优选技术方案,所述燃料电池的电极中还包含高电子电导率的材料、高氧离子电导率的材料或高质子电导率的材料中的任意一种或至少两种的组合,这些物质可以提高电极的电子电导率、氧离子电导率和质子电导率,提高三相界面,从而进一步提升燃料电池的性能。引入的方式可以是本领域常用的方法,比如机械复合或浸渍复合等方法。

[0072] 引入高电子电导率的材料,可以提高电极的电子电导性能,进一步提高三相界面。

[0073] 优选地,所述高电子电导率的材料包括Ag、Ni或Co中的任意一种或至少两种的组合,但并不限于上述列举的物质,其他本领域常用的具有高电子电导率的材料也可用于本发明。

[0074] 引入高氧离子电导率的材料,可以提高电极的氧离子电导率,进一步提高三相界面。

[0075] 优选地,所述高氧离子电导率的材料优选包括混合氧离子电子导体BSCF系列或PBCO系列中的任意一种或两种的组合,但并不限于上述列举的物质,其他本领域常用的具有高氧离子电导率的材料也可用于本发明。

[0076] 本发明中,所述BSCF系列例如可以是 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 其中 $x=0\sim 1$, δ 为晶格氧空位含量。

[0077] 本发明中,所述PBCO系列例如可以是 $\text{Pr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$ 其中 $x=0\sim 1$, δ 为晶格氧空位含量。

[0078] 引入高质子电导率的材料,可以提高电极的质子电导率,进一步提高三相界面。

[0079] 优选地,所述高质子电导率的材料优选包括 $\text{CeP}_2\text{O}_7/\text{BP}_2\text{O}_7$ 复合物,但并不限于上述列举的物质,其他本领域常用的具有高质子电导率的材料也可用于本发明。

[0080] 本发明的燃料电池可以是电解质支撑型燃料电池,也可以是阳极支撑型燃料电池。

[0081] 优选地,当燃料电池的电解质隔膜为聚酰亚胺/离子液体复合电解质隔膜或离子液体基复合凝胶电解质隔膜中的任意一种时,所述燃料电池为电解质支撑型燃料电池。

[0082] 优选地,当燃料电池的电解质隔膜为固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜时,所述燃料电池为电解质支撑型燃料电池或阳极支撑型燃料电池中的任意一种。

[0083] 本发明的燃料电池可以是单腔室型燃料电池(参见图2和图3),也可以是双腔室燃料电池(参见图1)。

[0084] 本发明所述的单腔室燃料电池中,阴极和阳极可以位于同面(参见图2),也可以位于异面(参见图3)。

[0085] 优选地,所述单腔室燃料电池中,包含两组或多于两组的电极,即在同一个离子液体基电解质隔膜上形成两个或多于两个电池,形成的电池之间以串联或并联的形式组合输出电能。

[0086] 举例说明,单腔室燃料电池中,包含两组电极在同一个离子液体基电解质隔膜上形成两个电池,且形成的两个电池之间以串联的形式输出电能(参见图4)。

[0087] 本发明中,每一组电极指:一个正极和一个负极构成一组电极。

[0088] 本发明的燃料电池包含至少一组电极。

[0089] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0090] (1) 本发明提供了一种燃料电池,尤其是一种高温离子液体基燃料电池,通过在阴极中引入具有三元电导率(电子电导率、质子电导率以及氧离子电导率)的非铂基氧催化剂,并使用具有高稳定性以及高离子电导率($\sigma > 0.1 \text{ S/cm}$)的离子液体制备离子液体基电解质隔膜应用到燃料电池中,可以配合性地达到优异的效果,得到的质子交换膜染料电池的工作温度相对于常规的质子交换膜燃料电池大大提高,工作温度可稳定在 $250^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$,而且,可以使用碳氢或者氢气作为燃料。

[0091] (2) 本发明通过在阴极中加入具有三元电导率的非铂基氧催化剂,并配合使用特定的离子液体基电解质隔膜,可以使得到的燃料电池在具有较高工作温度($250^\circ\text{C} \sim 350^\circ\text{C}$)的基础上,既可以制备成单腔室燃料电池,又可以制备成双腔室燃料电池。对于本发明的单腔室的燃料电池,其在采用碳氢作为燃料时,具有无需密封、启动迅速、结构简单、极大简化电堆设计并缩小电池体积等优点,有望实现其在交通工具、便携式发电装置等领域的广泛应用。

[0092] (3) 本发明可有效解决目前质子交换膜燃料电池中对铂等贵金属催化剂的高依赖性、燃料单一性(只能使用纯氢气作燃料)、催化剂易受副产物CO毒害、水热管理系统复杂等问题。本发明的燃料电池具有制备成本低、可直接使用碳氢燃料、无需水管理系统和启动迅速等优点。

附图说明

[0093] 图1是本发明双腔室燃料电池的结构示意图;

[0094] 图2是本发明单腔室燃料电池的结构示意图,其中的阴极和阳极在同面;

[0095] 图3是本发明单腔室燃料电池的结构示意图,其中,阴极和阳极在异面;

[0096] 图4是本发明包含两组电极的单腔室燃料的结构示意图,其中,形成的两个电池之间以串联的形式输出电能。

具体实施方式

[0097] 下面结合附图并通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0098] 实施例1

[0099] 本实施例提供一种电解质支撑型燃料电池,命名为SDC-IL电池,所述燃料电池中的电解质隔膜为固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜,且其中的固体氧化物为氧离子型固体氧化物SDC(该固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜简称为SDC-IL复合电解质隔膜)。

[0100] 制备方法:

[0101] (1) 采用尿素自燃的方法合成SDC粉末。其中金属离子与尿素的摩尔比为1:3,自燃得到的粉体以酒精为媒介球磨48h,干燥后得到的粉体,在100Mp的压力下压成直径为20mm,厚1mm的小饼,随后1000℃烧结4h。

[0102] (2) 制备SDC-IL复合电解质隔膜:以SDC作为基底,在SDC基底上真空浸渍离子液体(离子液体为氮甲基咪唑三氟甲磺酸盐),干燥,得到SDC-IL复合电解质隔膜。

[0103] (3) 采用固相反应法合成 $\text{BaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 为阴极材料。称量0.1g $\text{BaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体,加入配好的乙基纤维素-松油醇(二者质量比为1:4)浆料中,研磨3h得到阴极浆料,涂覆到SDC-IL复合电解质隔膜的一侧,涂覆的面积为 0.50cm^2 ,在800℃烧结2h,此面作为阴极面。

[0104] (4) 采用Ni和SDC的复合粉体为阳极材料,Ni和SDC的质量比为1:1,将复合粉体加入配好的乙基纤维素-松油醇(二者质量比为1:4)浆料中,研磨3h得到阳极浆料,涂覆到SDC-IL复合电解质隔膜的另一侧(即与步骤(3)涂覆面对立的一侧),涂覆的面积为 0.50cm^2 ,700℃烧结2h,此面作为阳极面。

[0105] (5) 步骤(3)和步骤(4)都烧结完后,在阴极面和阳极面上分别刷涂疏离子液体浆料PTFE,真空干燥后待用。最后从阴极端真空浸渍不同体积质量的离子液体,擦拭干净阴极表面及阳极表面的离子液体,得到电解质支撑型的SDC-IL电池。

[0106] 测试:

[0107] 以Ag为集电极,将其密封在刚玉管上,阳极端通氢气,阴极端通氧气,进行电池测试,结果显示:在250℃下可得到0.91V的电压。

[0108] 实施例2

[0109] 本实施例提供一种阳极支撑型燃料电池,命名为(NiO+SDC)-(SDC-IL)电池,所述燃料电池中的电解质隔膜为固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜,且其中的固体氧化物为氧离子型固体氧化物SDC,(该固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜简称为SDC-IL复合电解质隔膜);所述燃料电池中的阳极材料为NiO和SDC的混合物。

[0110] 制备方法:

[0111] (1) 采用共沉淀的方法合成SDC粉末。按化学计量比称量一定量的硝酸钆和硝酸铈溶于去离子水中,然后将所得的硝酸盐溶液反滴加到氨水中,在80℃加热搅拌老化2h,冷却到室温,先后用去离子水、酒精抽滤洗涤、干燥后得到SDC原始粉,分别在600℃和800℃下退火处理2h,经600℃退火处理得到的粉体的粒径小于经800℃退火处理得到的粉体的粒径。

[0112] (2) 将NiO和经800℃退火处理得到的SDC以质量比1:1混合,并加入10wt%的石墨粉球磨10h,烘干得到阳极粉待用。将所得阳极粉在100Mp的压力下,压制成直径为20mm,厚0.5mm的圆片,经950℃退火4h,制备得到阳极基片(命名为SDC+NiO);

[0113] (3) 采用经600℃退火处理得到SDC粉,加入配制好的乙基纤维素(EC)、异丙醇、松油醇胶状液中(SDC:EC+松油醇:异丙醇=4:3:3),超声搅拌一周,再在真空下进行消泡处理,得到所需SDC浆料;

[0114] (4) 在步骤(3)得到的阳极基片SDC+NiO的表面旋涂SDC浆料,1100℃烧结4h得到所需的阳极支撑半电池;

[0115] (5) 采用固相反应法合成 $\text{BaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 为阴极材料。称量0.1g $\text{BaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粉体,加入配好的乙基纤维素-松油醇(二者质量比为1:4)浆料中,研磨3h得到阴极浆料,涂覆到SDC-IL复合电解质隔膜的一侧,涂覆的面积为 0.50cm^2 ,在800℃烧结2h。

[0116] (6) 在步骤(4)得到的阳极支撑半电池的阳极侧及步骤(5)得到的烧结产物的表面刷涂疏离子液体处理,干燥,最后从阴极端真空浸渍离子液体,得到单电池。

[0117] 采用与实施例1相同的方法进行测试,结果显示:在300℃下可得到0.8V的电压。

[0118] 实施例3

[0119] 除固体氧化物/离子液体复合电解质隔膜中的固体氧化物为质子型固体氧化物 $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 外,并将SDC基底替换为 $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 基底外,其他内容与实施例1相同。

[0120] 采用与实施例1相同的方法进行测试,结果显示:在300℃下可得到0.9V的电压。

[0121] 实施例4

[0122] 除将步骤(2)的SDC替换为 $\text{BaCe}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 外,其他内容与实施例2相同。

[0123] 采用与实施例1相同的方法进行测试,结果显示:在300℃下可得到0.75V的电压。

[0124] 实施例5

[0125] 本实施例提供一种电解质支撑型燃料电池,所述燃料电池中的电解质隔膜为离子液体基复合凝胶电解质隔膜。

[0126] (1) 离子液体基复合凝胶电解质隔膜的制备

[0127] 按照离子液体[dema][TfO]与PEO的质量比为2:1~15:1,PEO与二苯甲酮(Bp)的质量比为20:1,将三者均匀混合,加热87℃~150℃恒温1h~24h,UV照射充分聚合得到凝胶电解质,采用玻璃纤维隔膜浸泡凝胶电解质后取出或者采用凝胶电解质刮涂于玻璃纤维隔膜方式制备电解质薄膜,薄膜放在干燥箱内备用。

[0128] (2) 以碳纸为基底,先在碳纸上均匀刷涂一定量的疏离子液体的浆料(PTFE浆料)干燥后作为扩散层,再在扩散层的基础上制备催化层,方法如下:称取一定量的阴极催化剂粉体如 $\text{BaCo}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Zr}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$,加入适量的去离子水和异丙醇,在一定温度下超声30min中,使之均匀分散;滴加入适量的粘合剂如PTFE溶液,在一定温度下在超声30min分散均匀形成墨水状ink;将所得到的ink在60℃下真空干燥直至成膏状;然后将膏状物分多次均匀涂覆于扩散层的表面,干燥,得到阴极。

[0129] (3) 以碳纸为基底,先在碳纸上均匀刷涂一定量的疏离子液体的浆料如PTFE浆料干燥后作为扩散层,再在扩散层的基础上制备催化层,方法如下:称取一定量的阳极催化剂粉体如Ni和/或NiO,加入适量的去离子水和异丙醇,在一定温度下超声30min中,使之均匀分散;滴加入适量的粘合剂如PTFE溶液,在一定温度下在超声30min分散均匀形成墨水状ink;将所得到的ink在60℃下真空干燥直至成膏状;然后将膏状物分多次均匀涂覆于扩散

层的表面,干燥,得到阳极。

[0130] (4)将阴极和阳极置于离子液体基复合凝胶电解质隔膜的两侧,置于热压机的模具中,压制成型得到单电池。

[0131] 采用与实施例1相同的方法进行测试,结果显示:在300℃下可得到0.75V的电压。

[0132] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

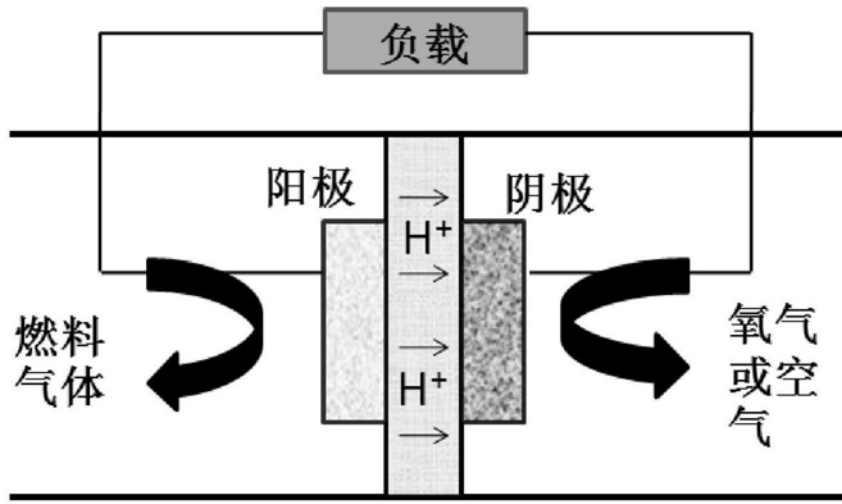


图1

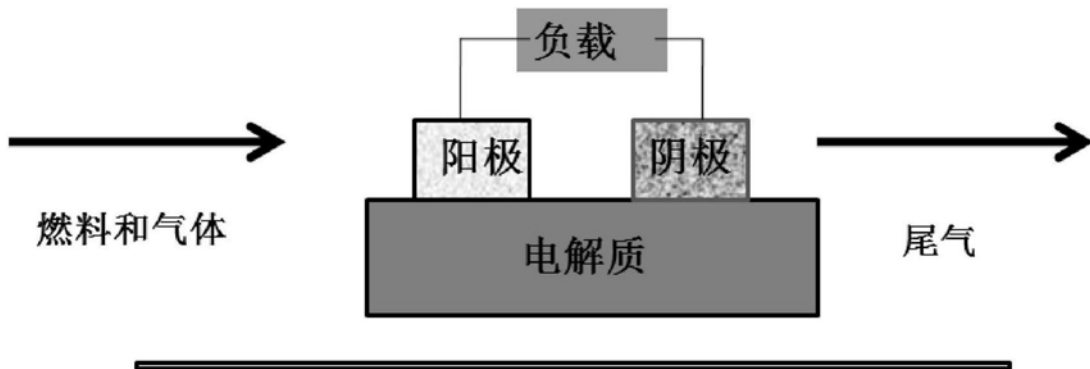


图2

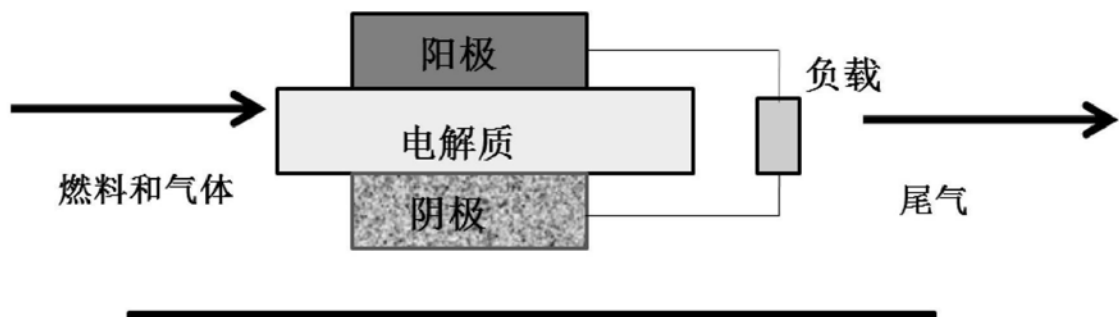


图3

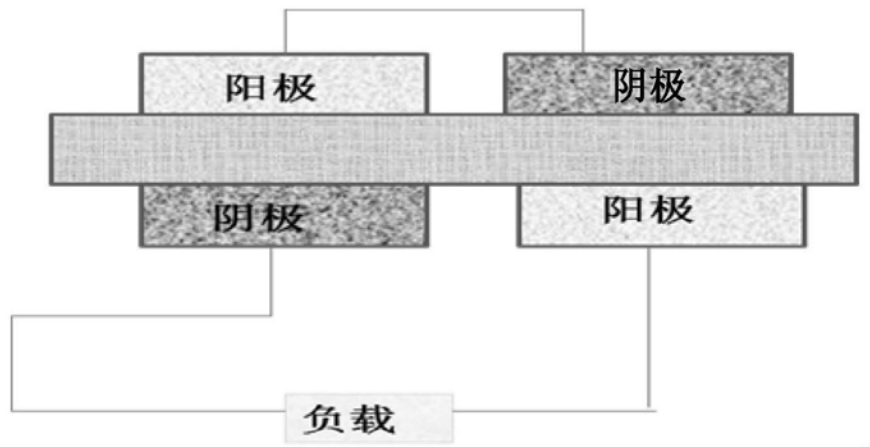


图4