

一种可高温运行的离子液体电解质燃料电池

高 建^{1,2,3} 刘建国^{*,1,2,3} 刘文明^{1,3} 叶季蕾^{1,2,3} 周 毅^{1,3}
顾 军^{1,3} 于 涛^{1,3} 邹志刚^{*,1,3}

(¹ 南京大学物理系环境材料与再生能源研究中心, 南京 210093)

(² 南京大学材料科学与工程系, 南京 210093)

(³ 南京大学固体微结构物理国家重点实验室, 南京 210093)

摘要: 本文采用 *N*-甲基咪唑为原料通过溴盐的中间步骤合成了 1-乙基-3-甲基咪唑磷酸二氢盐([Emim]H₂PO₄)离子液体。首先利用元素分析和核磁共振确定了其组成,并测量了该离子液体的粘度和电导性能,然后使用多孔的聚偏氟乙烯作为支撑制备了离子液体电解质复合膜,120 ℃时通过交流阻抗测得其电导率为 $2.7 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。最后将该复合膜组装在单电池中测试了不同温度下的性能,常压下 120 ℃时可获得 $0.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的功率密度,结果表明该复合膜的质子传导可以完全不依赖水,从而能够实现高温操作。

关键词: 质子交换膜; 离子液体; 燃料电池

中图分类号: O614.41[†]

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2009)11-2016-05

Ionic Liquid as Fuel Cell Electrolyte at Elevated Temperature

GAO Jian^{1,2,3} LIU Jian-Guo^{*,1,2,3} LIU Wen-Ming^{1,3} YE Ji-Lei^{1,2,3}
ZHOU Yi^{1,3} GU Jun^{1,3} YU Tao^{1,3} ZOU Zhi-Gang^{*,1,3}

(*Eco-materials and Renewable Energy Research Center, Department of Physics Nanjing University, Nanjing 210093*)

(*Department of Materials Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093*)

(*National Laboratory of Solid State Microstructures, Nanjing University, Nanjing 210093*)

Abstract: With *N*-imidazole as starting material and [Emim]Br as intermediate, 1-ethyl-3-methylimidazol dihydrogen phosphate ([Emim]H₂PO₄) was synthesized and was soaked in the PVDF membrane as composite fuel cell electrolyte. The conductivity and viscosity of the ionic liquid was measured, and the composite membrane was characterized for conductivity as well. Fuel cell test was carried out at 120 ℃ and a maximum power density of $0.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ was observed, the result shows that the membrane based on [Emim]H₂PO₄ can work as proton conductor independent of water.

Key words: proton exchange membrane; ionic liquid; fuel cell

以氢气为燃料的质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC)具有零排放、高效、安静、灵活等诸多优点被认为是最有希望解决全球面临的能源枯竭和环境污染问题的方法之一^[1-6]。

质子交换膜是 PEMFC 关键部件之一^[7,8], 应具备优良机械性能和较高的电导^[9]。目前绝大多数 PEMFC 采用全氟磺酸膜做电解质, 其中杜邦公司生产的 Nafion 膜应用最为广泛。但全氟磺酸膜需要

收稿日期: 2009-07-17。收修改稿日期: 2009-09-11。

国家 973 项目(No.2007CB613300), 国家自然科学基金(No.20906045, 50732004), 江苏省自然科学基金(No.BK2008251)资助。

*通讯联系人。E-mail: jianguoliu@nju.edu.cn, zgrou@nju.edu.cn

第一作者: 高 建, 男, 32 岁, 博士研究生; 研究方向: 燃料电池。

液态水存在才能正常工作^[10],因而 PEMFC 工作温度限于 80 ℃ 以下。目前氢气来源多为天然气、甲醇、生物质等重整之后的富氢气,这些燃料中 CO 含量约为 50~100 ppm^[11],但低温时 Pt 催化剂对 CO 敏感^[12],80 ℃ 以下温度范围内,催化剂很容易被重整气中 CO 严重毒化。而 CO 对 Pt 的毒化将随着温度的升高而逐渐降低。因此,人们期望进一步提高 PEMFC 操作温度,进而可直接使用富含氢及少量 CO 重整气或在氧化过程中产生少量 CO 的醇类作为燃料。在 145 ℃ 时催化剂耐受浓度可达 100 ppm,因而提高温度可突破制氢技术对 PEMFC 的限制,进而打破 PEMFC 的发展瓶颈。

到现在为止,主要有两种方法试图解决这一问题:一是向现有 Nafion 膜中加入亲水性添加剂,比如 SiO₂,ZrO₂,磷钨酸,硅钨酸等^[13-22],提高 Nafion 膜在高温下的保水能力;另一种是寻找可替代水的高沸点物质,保证 Nafion 膜在高温下的传导质子能力。这些途径对提高温度有一定效果,但进展有限,欲将温度继续提高,必须开发其他类型电解质。

近年来,离子液体开始引起很多研究者注意。离子液体是一种低熔点盐^[23],具有宽广液程,可观的电导率及电化学稳定性,被认为较有潜力用于包括燃料电池在内的多种电器^[24,25]。Doyle 等用 Nafion 膜吸收无挥发性离子液体,在 180 ℃ 条件下得到 0.11 S·cm⁻¹ 的电导^[26]。Souza 等将 [Bmim]BF₄ 用于碱性燃料电池在 27 ℃ 时获得了 67% 的总效率^[27]。Akihiro Noda 等介绍了一种 Brönste 酸型离子液体作为高温电解质可能材料^[28]。Lee 等以含 [Emim](FH)_xF 离子液体的共混膜在 130 ℃ 温度下做了 H₂/O₂ 燃料电池试验,获得了持续 5 h 的 1 V 开路电压^[29],Ye 等研究了含离子液体复合膜性能^[30]。不过虽然离子液体作为燃料电池电解质的本征性能报道较多,但高于 100 ℃ 运行的离子液体单电池很少报道。

本文合成了 [Emim]H₂PO₄ 离子液体,测定了其本征电导率和黏度,并且利用多孔 PVDF 作为支撑材料制备了复合膜,测试了其 120 ℃ 的电池性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

主要原料与试剂包括:*N*-甲基咪唑(盐城百益化工有限公司,工业品,纯度 95%),溴代乙烷(南京化学试剂有限公司,化学纯),丙酮(南京化学试剂有限公司,分析纯),磷酸二氢铵(南京化学试剂有限公

司,纯度 99.5%)。

1.2 离子液体合成

合成过程分两步,首先合成前驱体 [Emim]Br,过程如下:首先蒸馏原料 *N*-甲基咪唑,收集 198±1 ℃ 馏分,得无色透明液体;将 0.5 mol 重蒸后的 *N*-甲基咪唑与 0.5 mol 溴乙烷加入装有球型冷凝管的 500 mL 单口烧瓶中,室温条件下采用电磁搅拌器搅拌。大约 6 h 后,体系凝固,得白色固体,反应结束。将所得固体捣碎后用无水乙醚洗涤三次,每次用乙醚约 30 mL。洗涤后固体在真空干燥箱(DZF-6020 型)80 ℃,0.09 MPa 真空干燥 24 h,密闭保存。注意事项:[Emim]Br 吸水性较强,如置于空气中将强烈吸水,最终变为溶液,因此在操作过程中应尽量缩短与空气接触时间,如条件允许,应在真空手套箱中操作。

将洗涤、干燥后 [Emim]Br 0.25 mol 与 40 mL 丙酮一起加入装有球形漏斗的三口烧瓶,加入等物质的量的研磨后的 NH₄H₂PO₄ 粉末,将反应体系置于 70 ℃ 水浴中,搅拌回流 24 h 后,用砂芯漏斗过滤,收集滤液。滤液分层,分液后将上层液体蒸馏除去丙酮得粗产物,对下层液体采用丙酮多次萃取。收集丙酮层后蒸馏除去大部分丙酮,又得到一定量粗产物,将粗产物在 80 ℃,0.09 MPa 条件下真空干燥 24 h,除去存在的少量丙酮,最终得到红棕色粘稠液体。反应过程如图 1 所示。

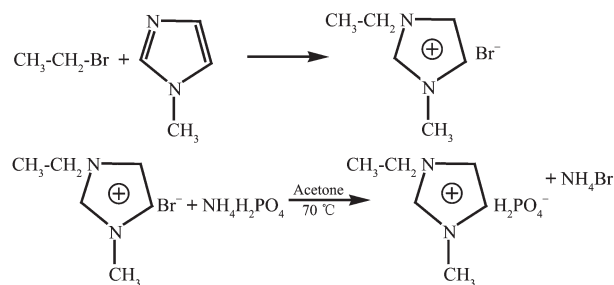


图 1 离子液体合成路线图

Fig.1 Synthesizing process of [EmimH₂PO₄]

1.3 离子液体表征

为确定离子液体结构和成份,采用 500M ¹H NMR 及 ³¹P NMR 以 D₂O 作为溶剂对产物进行检测,并做元素分析。然后采用电导池测定离子液体电导,首先标定电导池常数,最终确定电池常数: $\frac{1}{A} = 0.701 \text{ cm}^{-1}$ 。将离子液体加入电导池中,以水浴控制其温度。根据公式(1)计算出电导率,式中: κ 为电导率(S·cm⁻¹), $\frac{1}{A}$ 电池常数, G 电导(S)。

$$\kappa = \frac{l}{A} \cdot G \quad (1)$$

采用粘度计 (Vibro Viscometer SV-1A, Japan) 测定不同温度下粘度, 每个温度点需稳定 5 min 以上。

1.4 电池试验

将 PVDF 膜浸泡于合成离子液体中, 浸泡温度采用 60 °C, 浸泡 24 h 后与两片 Pt 载量为 0.5 mg·cm⁻² 的 Pt/C 电极做成膜电极组件(MEA), 然后将 MEA 夹在两块电极之间组成电池, 组装压力 0.25 MPa。利用商用电子负载 KIKUSUI 2273 及相应软件测试电池。以纯 H₂ 为燃料, 纯 O₂ 为氧化剂, 试验在无加湿条件下进行, 流量分别为 10 mL·min⁻¹ 及 20 mL·min⁻¹。电池温度由两只插入石墨电极的电加热棒及一对热电偶自动控制, 温度误差不超过 ±0.3 °C。

2 结果与讨论

2.1 产物分析

对所得产物做元素分析, ¹H NMR, 及 ³¹P NMR 检测以检验其元素含量及结构。元素分析结果列入表 1, 经分析指 C, H, O 3 种元素含量误差分别为 -0.06%, -0.16% 及 -0.15%, 根据^[31]此误差处于允许范围。

表 1 离子液体元素分析结果

Table 1 Element analyze data of [Emim]H₂PO₄

Items	Element		
	C	H	N
Measure 1	34.67	6.01	13.26
Measure 2	34.42	6.17	13.37
Calculate	34.61	6.25	13.46

离子液体核磁共振结果见图 2: 其中 δ 1.37~1.41(3H-CH₂-CH₃), δ 3.78~3.82(3H Imidazole-CH₃), δ 4.09~4.14(2H-CH₂-CH₃), δ 7.31~8.81(3H, 咪唑环上 3 个 H), H₂PO₄⁻ 中两个活性氢与 D 交换后消失。

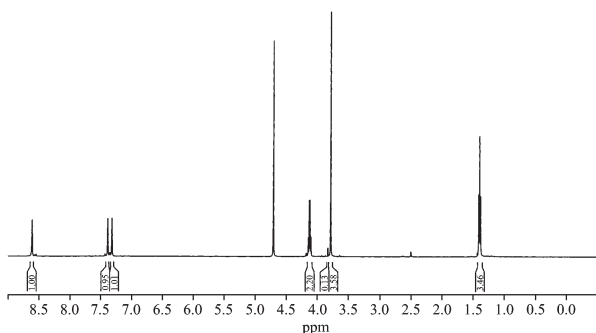


图 2 [Emim]H₂PO₄ ¹H NMR 谱

Fig.2 ¹H NMR spectrum for [Emim]H₂PO₄

³¹P NMR 结果为 δ 0.184, 见图 3。元素分析及核磁共振结果显示合成的产物为目标产物 [Emim]H₂PO₄。

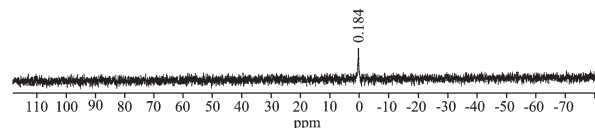


图 3 [Emim]H₂PO₄ ³¹P NMR 谱

Fig.3 ³¹P NMR spectrum for [Emim]H₂PO₄

2.2 离子液体表征

首先测定离子液体电导及粘度, 结果如图 4, 在 15~85 °C 内随温度升高, 离子电导几乎直线上升, 到 35 °C 时, 离子液体的电导已从 12 °C 时的 0.005 S·cm⁻¹ 升至 0.014 S·cm⁻¹, 但在低温(25 °C 以下)时离子液体电导只有 10⁻³ S·cm⁻¹ 量级。

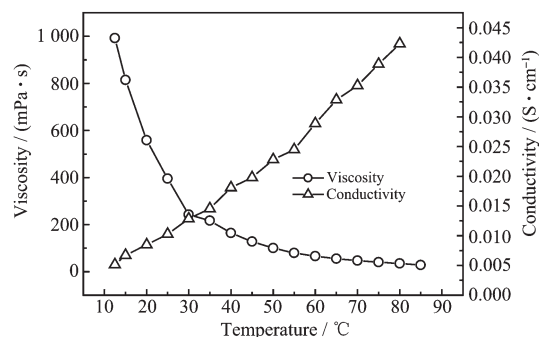


图 4 离子液体电导、粘度与温度关系

Fig.4 Variation of conductivity and viscosity of [Emim]H₂PO₄ with temperature

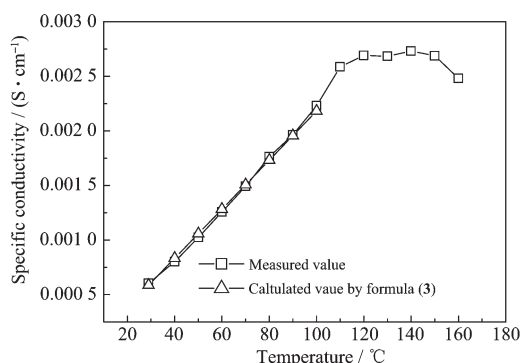
根据粘度测试结果, 可看出离子液体粘度在低温范围内随温度升高而快速下降但在高温阶段(>70 °C), 离子液体趋于一定值, 既 50 mPa·s。

2.3 电池试验

膜浸泡后按 1.4 所述组装电池, 电池装好后利用电化学工作站 (PAR2273, Princeton Applied Research, USA) 测量不同温度下电池交流阻抗, 利用公式(2)计算膜电导率, 式中 σ 为膜电导率(S·cm⁻¹), l 为膜厚, 由螺旋测微器测量, 本文中该值为 200 μm。A 为膜面积, 本文为 4.5 cm×4.5 cm, 注意此处 $\frac{l}{A}$ 与式(1)中意义略有不同, 前者为电池常数, 需电化学方法测定, 此处只表示膜的尺寸。G 为电导, 由所测阻值取倒数得到, 结果如图 5。可发现膜电导随温度升高而升高, 但可看出浸渍后膜与离子液体相比, 离子电导约低一个量级。

$$\sigma = \frac{l}{A} G \quad (2)$$

虽然多数文献认为电导-温度关系可用 Vogel-

图 5 [Emim]H₂PO₄ 浸泡后 PVDF 膜电导与温度关系Fig.5 Variation of conductivity of PVDF+[Emim]H₂PO₄ with temperature

Tammann-Flcher(VTF)公式描述,但可看出在 25~100 °C 范围内,更符合线性关系,可用式(3)描述,其中 t 为温度(°C)。

$$\sigma = 2.246 \times 10^{-5} t - 6.501 \times 10^{-5} \quad (3)$$

然后在不同温度下对电池做性能测试,结果分别列入图 6,图 7 和图 8 中。

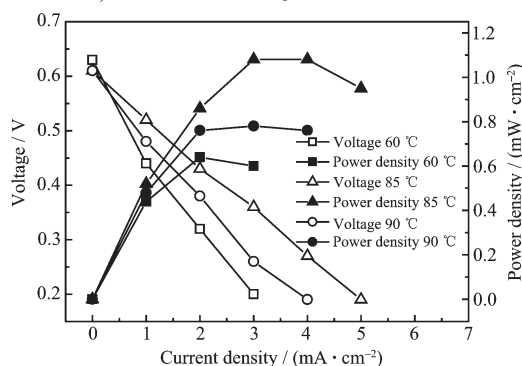


图 6 60~90 °C 燃料电池性能曲线

Fig.6 Performance of single fuel cell over the 60~90 °C temperature range

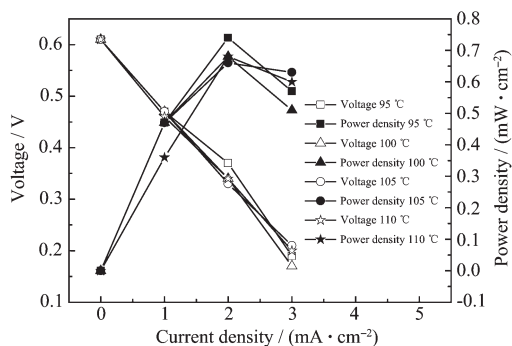


图 7 95~110 °C 燃料电池性能曲线

Fig.7 Performance of single fuel cell over the 95~110 °C temperature range

图 6 为 60,85 和 90 °C 3 个温度点电池性能曲线,试验结果不但表明离子液可作为燃料电池电解

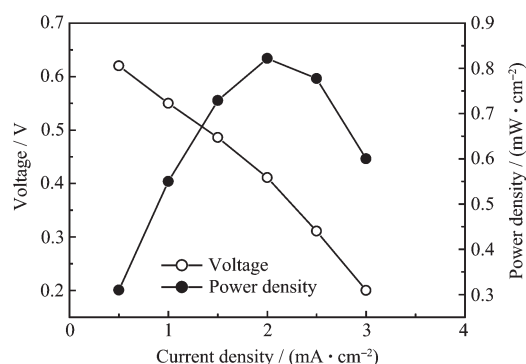


图 8 120 °C 燃料电池性能曲线

Fig.8 Performance of single fuel cell at 120 °C

质,且表明在 80 °C 以上电池仍可运行。85 °C 时,最大功率密度可达 $1.1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。85 °C 前,最大功率密度随温度上升而增加。

图 7 为 95,100,105 和 110 °C 4 个温度点性能曲线,结果表明随着温度进一步升高,电池仍可输出电流,表明在此温度下,离子液体仍可作为质子导体工作,但最大功率密度已下降。

最后电池运行温度升至 120 °C,见图 8,可发现最大功率密度为 $0.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$,稍高于 110 °C 最大功率密度 $0.7 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

尽管电池功率密度较低,但其已能够在 120 °C 放电。如果能够将电池温度提高到 145 °C,性能有可能进一步提高。此外,离子液体种类繁多,因而完全有可能从中找出或设计更合适的离子液体作为高温质子交换燃料电池的电解质。

3 结 论

(1) 采用两步法合成了离子液体[Emim]H₂PO₄,经测定其电导率可达 $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 量级。

(2) 经测定,以浸渍离子液体 PVDF 膜为电解质的燃料电池,工作温度可高于 100 °C,120 °C 时功率密度达 $0.85 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

参考文献:

- [1] LIU Feng-Feng(刘丰峰), LU-Mei(卢玫). *Telecome Power Tech.(Tongxun Dianyuan Jishu)*, **2009**,**26**(2):25~28
- [2] Baschuk J J, Li X. *Appl. Energy*, **2009**,**86**:181~193
- [3] Cheng X, Shi Z, Glass N, et al. *J. Power Sources*, **2007**,**165**:739~756
- [4] Janssen L J J. *J. Appl. Electrochem.*, **2007**,**37**:1383~1387
- [5] LIU Jian-Guo(刘建国), SUN Gong-Quan(孙公权). *Physics (Wuli)*, **2004**,**33**(2):79~84

- [6] YU Ze-Ting(于泽庭), HAN Ji-Tian(韩吉田). *Energy Conserv. Envir. Protect.(Jieneng Yu Huanbao)*, **2004**, (9):14~16
- [7] Beuscher U, Cleghorn S J C, Johnson W B. *Inter. J. Energy Res.*, **2005**, **29**:1103~1112
- [8] Yang C, Costamagna P, Srinivasan S, et al. *J. Power Sources*, **2001**, **103**:1~9
- [9] DENG Hui-Ning(邓会宁), WANG Xin-Yu(王宇新). *Mater. Rev.(Cailiao Daobao)*, **2007**, **21**(7):44~47
- [10] Lee S Y, Scharfenberger G, Meyer W H, et al. *J. Power Sources*, **2006**, **163**:27~33
- [11] Adjemian K T, Srinivasan S, Benziger J, et al. *J. Power Sources*, **2002**, **109**:356~364
- [12] ZHANG Xing-Mei(张兴梅), ZHAO Xi-Ling(赵玺灵), DUAN Chang-Gui(段常贵). *GAS & HEAT(Mq Yu Reli)*, **2009**, **29**(3):31~35
- [13] Navarra M A, Abbati C, Scrosati B. *J. Power Sources*, **2008**, **183**:109~113
- [14] Costamagna P, Yang C, Bocarsly A B, et al. *Electrochim. Acta*, **2002**, **47**:1023~1033
- [15] Ramani V, Kunz H R, Fenton J M. *Electrochim. Acta*, **2005**, **50**:1181~1187
- [16] Malhotra S, Datta R. *J. Electrochem. Soc.*, **1997**, **144**:L23~L26
- [17] Antonucci P L, Arico A S, Creti P, et al. *Solid State Ionics*, **1999**, **125**:431~437
- [18] Tazi B, Savadogo O. *Electrochim. Acta*, **2000**, **45**:4329~4339
- [19] Jian-Hua T, Peng-Fei G, Zhi-Yuan Z, et al. *Inter. J. Hydrogen Energy*, **2008**, **33**:5686~5690
- [20] Chen S Y, Han C C, Tsai C H, et al. *J. Power Sources*, **2007**, **171**:363~372
- [21] Rodgers M P, Shi Z Q, Holdcroft S. *J. Memb. Sci.*, **2008**, **325**:346~356
- [22] SHI Jian-Heng(石建恒), YU Hong-yan(于宏燕), ZENG Xin-Miao(曾心苗). *Memb. Sic. Tech.(Mo Kexue Yu Jishu)*, **2009**, **29**(2):94~98
- [23] Ohno H, Yoshizawa M, Ogihara W. *Electrochim. Acta*, **2004**, **50**:255~261
- [24] Matsumoto K, Hagiwara R. *J. Fluorine Chem.*, **2005**, **126**:1095~1100
- [25] YANG Pei-Xia(杨培霞), AN Mao-Zhong(安茂忠), SU Cai-Na(苏彩娜), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**, **23**(9):1501~1504
- [26] Doyle M, Choi S K, Proulx G. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**, **147**:34~37
- [27] de Souza R F, Padilha J C, Gonclves R S, et al. *Electrochem. Commun.*, **2003**, **5**:728~731
- [28] Noda A, Susan A B, Kudo K, et al. *J. Phy. Chem. B*, **2003**, **107**:4024~4033
- [29] Lee J S, Nohira T, Hagiwara R. *J. Power Sources*, **2007**, **171**:535~539
- [30] Ye H, Huang J, Xu J J, et al. *J. Power Sources*, **2008**, **178**:651~660
- [31] Mehnert C P, Clinton N J, Dispenziere N C, et al. *United States Patent US 6852229B2*.