

文章编号: 1000-324X(2008)03-0573-05

低温固体氧化物燃料电池新型 CeO_2 基复合电解质研究

邸 婧¹, 王成扬¹, 陈明鸣¹, 朱 斌²

(1. 天津大学 化工学院绿色合成与转化教育部重点实验室, 天津 300072; 2. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology(KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden)

摘 要: 采用一种钐掺杂的氧化铈 (SDC)-碳酸盐复合物作为低温固体氧化物燃料电池 (LTSOFC) 的电解质. 利用交流阻抗测试 400~700°C 不同气氛下的导电性能: 电解质的电导率在大约 500°C 发生突变, 表明传导机理发生改变; 500°C 以上电导率随碳酸盐组分增加而增大; 还原性气氛下的电导率高于氧化性气氛下的电导率. 以不同碳酸盐含量的电解质材料制备阳极支撑型单电池, 运行中发现, 在阴极和阳极侧均有水产生, 说明同时存在氧离子和质子传导. 电流-电压特性和功率特性显示, 所有复合物电解质均有优于纯 SDC 电解质的电池性能, 其中碳酸盐含量为 20wt% 时性能最好, 500°C 开路电压为 1.00V, 最大功率密度达 415mW·cm⁻².

关 键 词: 钐掺杂的氧化铈 (SDC); 碳酸盐; 电解质; 低温固体氧化物燃料电池; 电导率

中图分类号: O614, TM911 **文献标识码:** A

A Novel Composite Electrolyte Based on CeO_2 for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells

DI Jing¹, WANG Cheng-Yang¹, CHEN Ming-Ming¹, ZHU Bin²

(1. Key Laboratory for Green Chemical Technology of State Education Ministry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Department of Chemical Engineering and Technology, Royal Institute of Technology(KTH), S-100 44 Stockholm, Sweden)

Abstract: A novel composite material based on mixture of samarium-doped ceria (SDC)-carbonate was studied as electrolyte in low temperature solid oxide fuel cells. The phase and microstructures of composite electrolyte were examined by XRD and SEM. The electrical conductivity was investigated by AC impedance spectroscopy at 400~700°C in different atmospheres. An abrupt change in the conductivity at about 500°C indicates that different mechanisms affect transfer in different temperature ranges. The conductivity increases with the carbonate fraction above 500°C. The conductivity in reduce atmosphere is higher than that in oxide atmosphere. An anode-supported fuel cell using SDC-carbonate as electrolyte was fabricated and tested. The result shows that all the composite electrolytes exhibit better performance than pure SDC electrolyte. The electrolyte with 20wt% carbonate can achieve the highest power density of 415mW·cm⁻² and an open circuit voltage of 1.00V at 500°C.

Key words: samarium doped ceria (SDC); carbonate; electrolyte; low temperature solid oxide fuel cells; conductivity

1 引言

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 是一种高效率、环境友好的能量转换装置. 传统固体氧化物燃料电

池在高温 (800°C 以上) 下的操作条件给 SOFC 应用于实际带来电池材料选择困难, 造价高, 长期运行不稳定等问题^[1,2]. 目前, 主要采用两种方法降低

收稿日期: 2007-05-30, 收到修改稿日期: 2007-07-16

基金项目: 瑞典国家研究理事会亚洲联合研究资助项目 (348 2004 5544); 天津市自然科学基金 (07jcyjbc02500)

作者简介: 邸 婧 (1983-), 女, 博士研究生. 通讯联系人: 王成扬, 教授. E-mail: cywang@tju.edu.cn

固体氧化物燃料电池的操作温度:电解质层的薄膜化和研制中低温下具有高离子电导率的新型电解质材料. CeO_2 基电解质 (DCO) 在中低温下电导率高, 因而成为一种极具开发潜力的中低温 SOFC 电解质材料^[3]. 然而 DCO 在还原性气氛下会产生电子电导从而降低电池开路电压, 减少电池的输出功率密度^[4]. 最近, 一种掺杂氧化铈 (DCO)-无机盐复合物电解质 (CSC) 由于在中低温下具有高的离子电导率而受到研究者的关注^[5-9]. CSC 电解质燃料电池在操作过程中可以观察到在阴极和阳极同时有水产生, 是一种氧离子-质子共同传导的电解质^[5]. 但是这种电解质的传导机理如质子如何产生及传导仍然不明了. 为了研究 CSC 的离子导电特性和燃料电池性能, 本工作制备了一种钆掺杂的氧化铈 (SDC)-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ 复合物电解质, 对粉体的物相和表面形态进行了研究, 通过交流阻抗谱测试了 400~700°C 不同气氛下电解质的电性能, 并测定了单电池的输出特性.

2 实验部分

2.1 电解质材料的制备

按 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 中金属离子的化学计量比准确称取 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (山东烟台精细化工有限公司, 纯度为 99.99%), 用一定量去离子水溶解后混合均匀. 向混合液中添加柠檬酸 (天津大学科威公司) (柠檬酸与金属离子的比为 1.2:1.0), 搅拌至完全溶解. 混合液在 70°C 恒温水浴下不停搅拌, 随着水分蒸发, 逐渐形成黄色凝胶. 将湿凝胶放入 120°C 烘箱中充分干燥后在 600°C 加热自燃, 生成的粉末在 800°C 下煅烧 5h 得到 SDC 粉末.

将不同含量的 SDC 和 $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ (天津大学科威公司) (摩尔比为 52:48) 混合物在 600°C 焙烧 0.5h 后充分研磨得到实验所需的电解质材料. 其中, SDC 的含量分别为 90wt%, 80wt%, 50wt%, 分别记为 SDC9010, SDC8020 和 SDC5050.

2.2 物相与形貌分析

采用日本理学 2038 型 X 射线衍射仪分析 SDC 和复合物粉末的物相, 工作电压 40kV, 工作电流 45mA, 扫描范围 20°~80°, 扫描速率 2°/min, 使用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 线. 采用扫描电子显微镜 (JEOL JSM-6700F) 对电解质粉体形貌和烧结体的断面微结构进行观测.

2.3 交流阻抗测试

采用四端子法在 Solartron 1250 阻抗分析仪 (FRA) 和 Solartron 1287 电化学界面上测量电解质的电导率. 将电解质粉末在 30MPa 压力下压制成 $\phi 19\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的电池片, 在 600°C 烧结 0.5h, 两端各涂金电极后夹在不锈钢 (氧化性气氛) 或镍 (还原性气氛) 集流体中, 分别在氧化性气氛 ($\text{O}_2 | \text{CO}_2 | \text{N}_2$) 和还原性气氛下 ($\text{H}_2 | \text{CO}_2 | \text{N}_2$) 进行交流阻抗测试. 阻抗谱的频率范围为 30mHz~50kHz, 交流信号电压 10mV. 测试温度 400~700°C, 间隔 50°C. 电解质的电阻由阻抗谱图高频端与实轴的截距得到, 电导率由电阻通过式 (1) 计算得到.

$$\sigma = \frac{L}{RS} \quad (1)$$

其中 L 是电解质层厚度 (cm); S 是电极面积 (cm^2); R 是不同温度下的电阻.

2.4 燃料电池性能测试

通过共烧结法制备了阳极支撑固体氧化物电池. 阳极采用 NiO 与电解质体积比为 1:1 的混合物, 阴极采用 LiNiO_2 与电解质体积比为 1:1 的混合物. 按照阴极集电极 | 阴极 | 电解质 | 阳极 | 阳极集电极的结构构造 $\phi 13\text{mm} \times 1\text{mm}$ 的电池片, 在 30MPa 下压制后在程序升温炉中缓慢升温至 600°C 烧结 0.5h. 组成的单电池片在燃料电池测试仪上测定电池的输出性能, 燃料气体为 H_2 , 氧化气体为空气.

3 实验结果和讨论

3.1 XRD 结果

图 1 是纯 SDC 粉末和不同碳酸盐含量的复合物电解质粉末的 XRD 图谱. 由图可见, 碳酸盐的添加并未改变 XRD 图谱峰的位置和相对强度. 对于复合物电解质 SDC9010, XRD 图谱中只出现了 SDC 的衍射峰, 而 SDC8020 的衍射图中在 28° 和 30° 分别出现了新的微弱的小峰, 可以看出这些峰是来自结晶态的 Li_2CO_3 和 Na_2CO_3 . 在 SDC5050 的衍射图中属于碳酸盐的衍射峰更加明显. 可以推测, 在 SDC9010 中, $(\text{Li/Na})_2\text{CO}_3$ 以无定型形态出现, 并包覆于 SDC 颗粒表面, 而在 SDC5050 中, 由于无机盐的大量存在, 多余的无机盐以晶型出现在 SDC 以及包覆了碳酸盐的 SDC 颗粒周围. 衍射图谱中未出现 SDC 和碳酸盐以外的峰型, 说明两者在经过研磨和 600°C 煅烧以后没有发生化学反应, 形成了稳定的复合物.

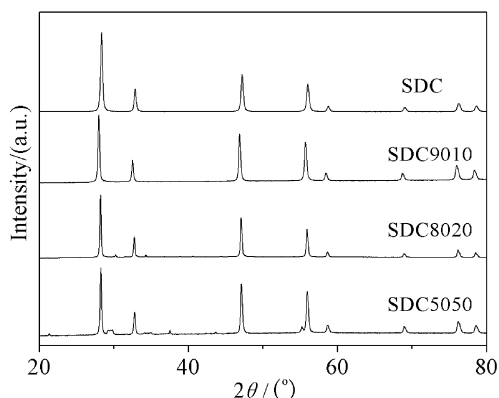


图1 纯 SDC 和 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合粉末的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of SDC and $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ composite powders

3.2 SEM 结果

对不同组分的复合电解质粉体进行扫描电镜观察, 结果如图 2 所示. 由图中可以看出, 复合物颗粒有团聚现象. SDC9010 粉体的形貌和纯 SDC 相似, 复合现象不明显. 而对 SDC8020, 团聚现象更加明显, 碳酸盐与 SDC 的界面模糊, 说明经过高温煅烧, 碳酸盐熔融后均匀地包裹在 SDC 颗粒表面, 使得复合更加紧密. 在图 2(b) 中还观察到小的棒状颗粒, 图 2(c) 中出现大量碳酸盐晶体, 结合 XRD 图谱, 说明随着碳酸盐含量的增加, 不能

与 SDC 复合的多余碳酸盐形成结晶态, 包围在氧化物周围, 使 SDC 相不能提供连续的离子传送通道, 复合效果不好.

图 3 为不同含盐量的复合物烧结体的断面 SEM 照片. 从图中可以看出, 不同碳酸盐含量的复合电解质烧结体断面都较为均匀致密. 碳酸盐含量为 50wt% 的复合物烧结体的断面有针状晶体出现, 这是因为过量碳酸盐结晶析出, 与 XRD 和粉体 SEM 结果相符.

3.3 交流阻抗

图 4 显示了复合电解质在不同气氛下的电导率. 由图可见, 在实验测试温度范围内, 复合物的电导率随测试温度的升高而增大. 不同电解质的 Arrhenius 曲线都由两段斜率不同的直线组成, 表明传导机理发生改变: 低温 (低于碳酸盐熔点) 下碳酸盐以固相存在, 传导以固体氧化物中氧离子传导为主; 高温碳酸盐呈熔融态, 来自熔融碳酸盐的电导率占主导, 为离子传导提供了另一种快速通道, 使电阻急剧减小. 从图中还可看出, 电导率的变化受碳酸盐含量影响, 在 500°C 以上随着碳酸盐含量的增加而增大, 而这一现象在较低温度下不明显, 这仍是由于不同温度下不同离子在传导中的地位不同引起的.

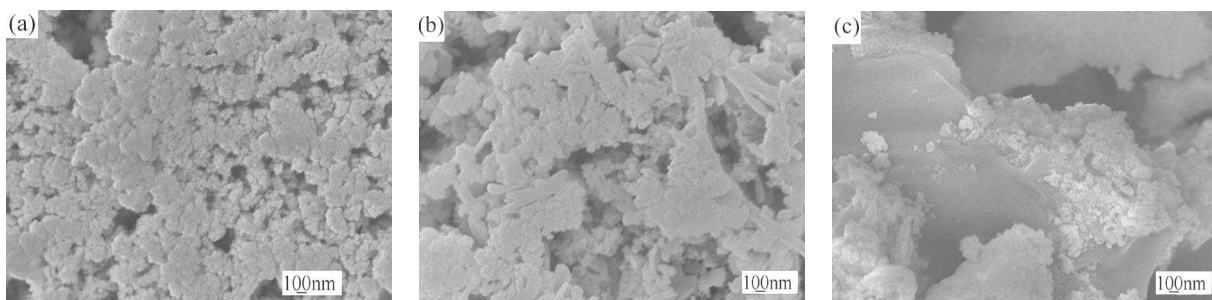


图2 不同碳酸盐含量的 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合物粉末的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ composite powders with different carbonate contents

(a) SDC9010; (b) SDC8020; (c) SDC5050

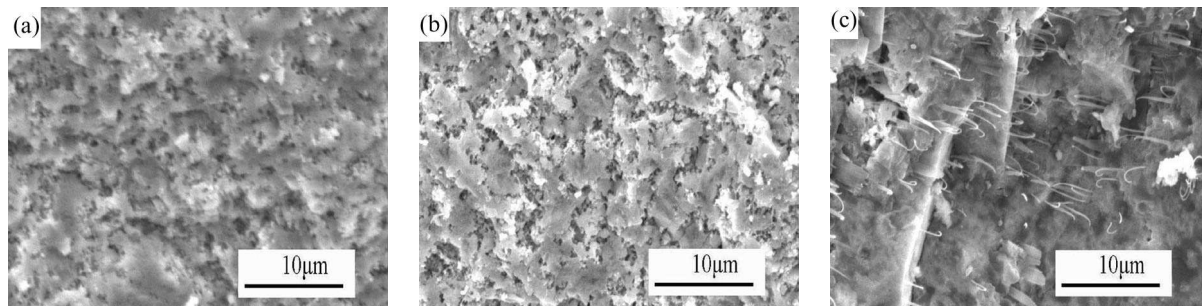


图3 不同碳酸盐含量的 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合物烧结体的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ composite pellets with different carbonate contents

(a) SDC9010; (b) SDC8020; (c) SDC5050

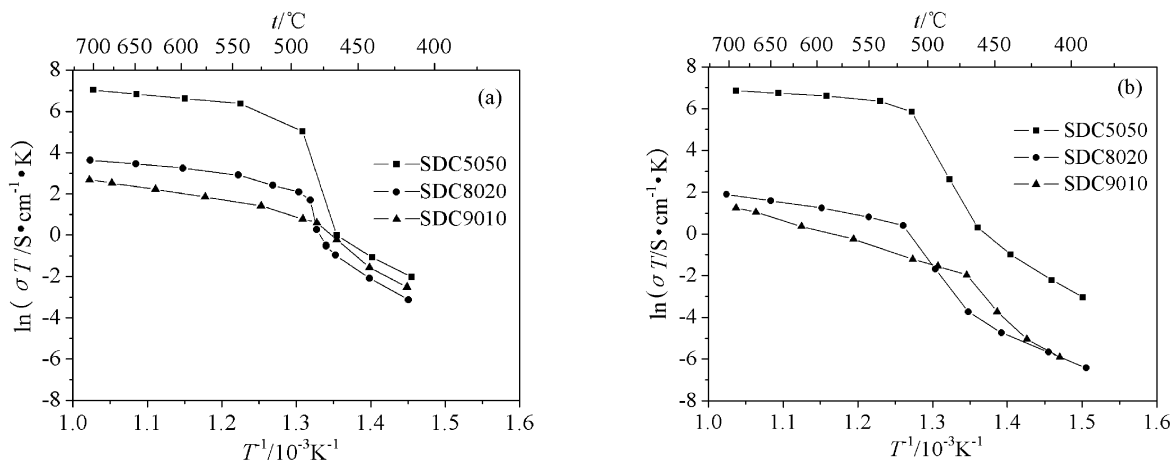


图 4 不同气氛下不同碳酸盐含量的复合电解质的 Arrhenius 曲线

Fig. 4 Arrhenius plots of different composite electrolytes with various carbonate contents in different atmospheres

(a) $\text{H}_2 | \text{CO}_2 | \text{N}_2$; (b) $\text{O}_2 | \text{CO}_2 | \text{N}_2$

结合图 4(a) 和 (b) 可得出复合电解质在还原性气氛下电导率比氧化性气氛下高, 如 SDC8020 和 SDC9010 还原性气氛下的电导率是氧化性气氛下的 5~10 倍. 在碳酸盐占大量的复合物 SDC5050 中, 这种还原性气氛下电导大为加强的现象并不明显. 这可能是因为是在还原性气氛下, Ce^{4+} 容易被还原成 Ce^{3+} , 产生电子电导. 另一方面, 氢气气氛会加强电解质中的质子传导, 使电导率增大.

3.4 单电池的输出性能

图 5 给出了 SDC8020 在不同温度的伏安特性曲线和功率密度曲线. 在 400~650°C 范围内, 放电电流 - 电压均成线性关系, 表明该燃料电池放电性能良好. 根据化学热力学可知, $\text{H}_2\text{-O}_2$ 燃料电池在 25°C 的理论开路电压是 1.23V, 且随温度升高而降低. 以 SDC 为电解质的单电池在 450°C 以上由于产生电子导电的原因, 开路电压很少超过 0.96V^[10]. 从图中可看出复合电解质电池在 400、450、500 和 550°C 的开路电压分别为 1.02、1.01、1.00 和 0.99V. 良好的开路电压说明 SDC-碳酸盐复合电解质相当致密, 并且在还原气氛下稳定, 一定程度上克服了 Ce^{4+} 被还原的问题, 这也证实了还原气氛下交流阻抗测试结果中电导率的增大不全是电子电导的贡献. 最大输出功率在 450~550°C 下分别为 307、378、415 和 442 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. 在电池测试过程中发现, 经过一段时间的运行, 在阴极出气口和阳极出气口的管道中发现均有水滴产生, 而不是像传统氧离子导电燃料电池只有阳极产生水, 表明同时存在氧离子和质子传导.

图 6 是不同碳酸盐含量的复合电解质单电池在 500°C 的伏安特性曲线和功率密度曲线. 从图 6

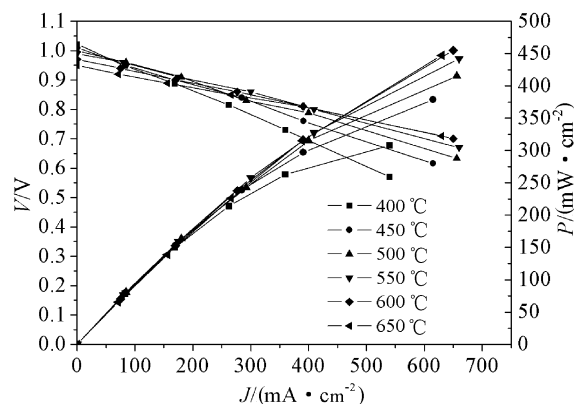
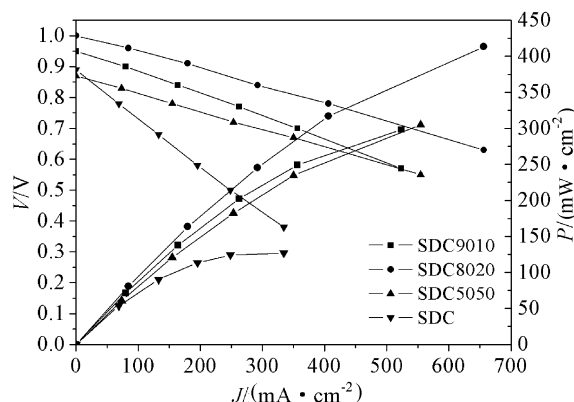
图 5 80wt%SDC-20wt%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质燃料电池性能Fig. 5 Performance of 80wt%SDC-20wt% (Li/Na)₂-CO₃ composite electrolyte fuel cell at various temperatures

图 6 不同碳酸盐含量的复合电解质燃料电池性能

Fig. 6 Performance of different electrolytes with various carbonate contents

可以看出: (1) 所有复合物做电解质均比纯 SDC 电解质性能好; (2) 与交流阻抗结果不同, SDC8020、SDC9010、SDC5050 的性能呈递减趋势. 在 SDC-

碳酸盐复合电解质中, 来自于 SDC 相的氧离子和来自于无机盐相的质子共同参与传导, 加强燃料电池性能. 交流阻抗测试包含 CO_3^{2-} , Li^+ , Na^+ , O^{2-} 等离子在内的所有电导率, 而在电池测试系统中起作用的是 O^{2-} 和 H^+ . 由于固体氧化物燃料电池运行过程中, 空气作为氧化剂, 交流阻抗中占传导很大一部分的 CO_3^{2-} , 不对电池性能起作用. SDC9010 中碳酸盐含量过少, 碳酸盐相分散在 SDC 相中, 传导以 SDC 相中的氧离子为主, 复合增强效应不强. SDC5050 中碳酸盐体积占复合物体积的大部分, 过多的碳酸盐除了以无定形态包覆在 SDC 颗粒表面, 还以结晶态出现在 SDC 颗粒周围, 阻隔了氧离子在 SDC 颗粒之间的传导, 造成电池性能下降. SDC8020 中良好的电导率可能源于碳酸盐相以及 SDC 颗粒和碳酸盐相的界面提供的快离子通道. 另外, 碳酸盐熔融有利于电解质致密化, 避免气体泄漏^[9], 同时无定形态的碳酸盐包覆在 SDC 颗粒表面, 连接 SDC 颗粒. 这些作用共同加强了 SDC8020 电解质燃料电池的输出性能.

4 结论

1. 由溶胶-凝胶法得到的 SDC 与 $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 混合物复合制得低温固体氧化物燃料电池电解质. XRD 和 SEM 结果表明, SDC 与碳酸盐经复合后无化学反应发生, 碳酸盐以无定形态包覆在 SDC 表面, 形成均匀的复合物.

2. 复合物的电导率随测试温度的升高而增大, 并在碳酸盐熔点附近发生突变. 低温以 SDC 中氧离子传导为主, 高温传导以碳酸盐离子为主, 导致高温下电导率随碳酸盐含量的增加而升高.

还原性气氛下的电导率高于氧化性气氛下的电导率.

3. 以 SDC-碳酸盐复合物为电解质, $\text{NiO}/$ 电解质为阳极, $\text{LiAlO}_2/$ 电解质为阴极构造固体氧化物燃料电池, 氢气为燃料气, 空气为氧化性气体进行测试发现, 在电池的阴极和阳极均有水产生, 表明同时存在氧离子和质子传导. 燃料电池性能测试表明, 碳酸盐含量影响电池性能, 其中, SDC8020 表现出最佳性能, 500°C 开路电压为 1.00V, 功率密度可达 $415\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

参考文献

- [1] 阎景旺, 董永来, 于春英, 等 (YAN Jing-Wang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2001, **16** (5): 605-611.
- [2] 方前峰, 王先平, 程帆军, 等 (FANG Qian-Feng, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21** (1): 1-11.
- [3] Mogesen M, Sammes N M, Tompsett G A. *Solid State Ionics*, 2000, **129**: 63-94.
- [4] Yahiro H, Baba Y, Eguchi K, *et al.* *Journal of Electrochemistry Society*, 1988, **135** (8): 2077-2080.
- [5] Zhu B, Liu X R, Zhou P, *et al.* *Electrochemistry Communications*, 2001, **3**: 566-571.
- [6] Zhu B, Yang X T, Xu J, *et al.* *Journal of Power Sources*, 2003, **118**: 47-53.
- [7] Schober T. *Electrochemical and Solid-State Letter*, 2005, **8** (4): A199-A200.
- [8] Zha S W, Cheng J G, Fu Q X, *et al.* *Materials Chemistry and Physics*, 2002, **77**: 594-597.
- [9] Huang J B, Yang L Z, Gao R F, *et al.* *Electrochemistry Communications*, 2006, **8**: 785-789.
- [10] Ji Y, Liu J, He T, *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **353**: 257-262.