

# 用于制备 SOFC 电解质膜 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 的合成及性能研究

丁 姣, 刘 江, 郭为民

(华南理工大学 化学与化工学院, 广州 510640)

**摘要:** 分别采用硝酸盐-甘氨酸燃烧法、固相法和柠檬酸硝酸盐法制备了钐掺杂的氧化铈电解质材料  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC). 采用这三种方法合成的 SDC 粉末通过料浆喷涂法在多孔的 NiO-SDC 阳极基底上制备了 SDC 电解质膜. 采用丝网印刷在 SDC 电解质膜表面制备了  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) 新型阴极, 进而制备成固体氧化物燃料电池 (SOFCs) 单电池. 采用 CHI604B 电化学工作站对电池性能进行了测试. 采用粒径分析仪对粉末的粒度分布进行了分析. 利用扫描电镜 (SEM) 对合成的粉末和电池的微观结构进行了观察和研究. 结果表明, 柠檬酸硝酸盐法合成的 SDC 粉末能够满足料浆喷涂法制备 SOFCs 薄膜电解质的要求.

**关键词:** 固体氧化物燃料电池; 钐掺杂的氧化铈; 硝酸盐-甘氨酸燃烧法; 固相法; 柠檬酸硝酸盐法

中图分类号: O642; TM911

文献标识码: A

## Research on the Performance of $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) Prepared by Different Methods

DING Jiao, LIU Jiang, GUO Wei-Min

(School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Sm-doped  $\text{CeO}_2$ - $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  (SDC) electrolyte powders were prepared by using glycine-nitrate process, solid-state process and citric-nitrate process, respectively. These three kinds of SDC powders were deposited onto the NiO-SDC anode substrates by colloidal spray coating technique. The single cell was completed after screen printing the BSCF cathode on the SDC electrolyte film. The performance of the single cell was tested by the CHI604B electrochemical work station. The granularity distribution of the SDC powders was analyzed by the HORIBA LA-920 and the microstructure of the cell was investigated by SEM. Results show that SDC electrolyte powders made by citric-nitrate process is content with the colloidal spray coating technique for SOFCs.

**Key words:** solid oxide fuel cells; Sm-doped  $\text{CeO}_2$  (SDC); glycine-nitrate process; solid-state process; citric-nitrate process

固体氧化物燃料电池 (SOFCs), 是一种使燃料和氧化剂通过离子导电的氧化物电解质发生电化学反应而产生电能的全固态能量转化装置<sup>[1-4]</sup>, 其中电解质是 SOFCs 最核心的部件. SOFCs 传统的电解质材料是 8mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  稳定的  $\text{ZrO}_2$ , 简称 YSZ. YSZ 电解质离子电导率较低, 通常在 1000℃ 左右的高温下运行, 由此带来如电解质与电极之间的界面化学扩散、电极的烧结等一系列问题<sup>[2]</sup>. 掺杂氧化铈 (Doped Ceria, DCO)<sup>[5-10]</sup> 的材料工作温度低 (400 ~ 600℃), 在中温范围内氧离子电导率比 YSZ 高出一个数量级以上, 是一种很有前途的中温 SOFC 电解质材料, 引起人们

广泛的关注.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  掺杂的  $\text{CeO}_2$  (SDC) 是掺杂氧化铈电解质材料中的一种. 用 SDC 作为电解质, 可以充分发挥其高电导率的优势, 同时又可以最大限度地克服其电子导电性的缺点.

常用的制备掺杂  $\text{CeO}_2$  基电解质材料的方法主要有固相反应法、溶胶-凝胶法、共沉淀法等<sup>[11,12]</sup>. 这些方法各有优缺点, 而且制备方法的不同会影响粉末形貌、粒度大小及分布, 比表面积, 掺杂的均匀性以及烧结性能等, 从而影响电解质薄膜的制备工艺及电池性能<sup>[13]</sup>. 为了寻找一种简单、方便并与料浆喷涂法制备薄膜电解质工艺匹配的粉体制备方法, 本工作采用三

种化学方法制备了 SDC 粉体,并对粉体进行表征. 利用料浆喷涂法将合成的粉末制备成 SDC 薄膜电解质,并组装成单电池,对单电池的性能进行测试与比较.

1 实验

1.1 粉体的合成

1.1.1 硝酸盐-甘氨酸燃烧法<sup>[14]</sup>制备 SDC 粉体

按  $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  的摩尔比为 2:8 分别称取  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (均为山东省鱼台县清达精细化工厂制造,分析纯),加入适量蒸馏水将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解并混合均匀. 按照溶液中金属阳离子总摩尔数与甘氨酸摩尔数的比值为 1.0:1.5 加入甘氨酸  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  (上海伯奥生物科技有限公司,分析纯),配成溶液,加热蒸发直至燃烧,得到蓬松的 SDC 原始粉. 将得到的 SDC 原始粉在  $600^\circ\text{C}$  下焙烧 2h,然后再  $1200^\circ\text{C}$  焙烧 2h,得到淡黄色的 SDC 粉末. 采用同样的方法合成阳极材料 NiO 粉末.

1.1.2 固相法制备 SDC 粉体

按  $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  的摩尔比为 2:8 分别称取  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  和  $\text{CeO}_2$ . 把上述称好的物质放入球磨罐中,加入适量乙醇,混合球磨 36h 后,取出浆料放入烧杯中,置于烘箱中于  $70^\circ\text{C}$  烘干. 最后将烘干的粉末在  $1250^\circ\text{C}$  下焙烧 20h 即得到所需粉体.

1.1.3 柠檬酸硝酸盐法制备 SDC 粉体

按  $\text{Sm}^{3+}$  与  $\text{Ce}^{3+}$  的摩尔比为 2:8 分别称取  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,加入适量蒸馏水将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶解并混合均匀,柠檬酸作为成胶剂加入. 溶液中金属阳离子总摩尔数与柠檬酸摩尔数的比值为 1.00:1.15. 将上述溶液置入  $75^\circ\text{C}$  水浴锅中蒸发成胶,过程中对溶液进行不间断搅拌以促进金属离子的络合. 待水分充分蒸发之后溶液转变为透明凝胶,将其在  $100^\circ\text{C}$  干燥 12h 之后变成褐色干凝胶. 最后将此干凝胶置入高温马弗炉中  $800^\circ\text{C}$  保温 2h,然后  $1150^\circ\text{C}$  焙烧 15h,得到浅黄色的 SDC 粉末. 用同样的方法合成阴极材料  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF).

1.2 电池的制备

按 NiO/SDC 质量比为 1:1 称料,加入 10wt% 面粉,与适量乙醇混合,在玛瑙研钵里磨至乙醇全部蒸发. 将研干的粉末压片,成型压力为 479MPa. 把压好的片在  $950^\circ\text{C}$  空气气氛中煅烧 4h,初始升温速率为  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ,超过  $400^\circ\text{C}$  时升温速率为  $6^\circ\text{C}/\text{min}$ ,即得到多孔的阳极基底.

分别取 5g 用三种不同方法合成的 SDC 粉,100mL 乙醇,适量的乙基纤维素和聚乙烯醇缩丁醛,

配成三种电解质浆料,在超声波清洗器中振 30min. 采用料浆喷涂法将制备好的浆料用喷笔均匀地喷在多孔的 NiO-SDC 阳极基底上,然后在硅钼棒超高温电炉中,  $1400^\circ\text{C}$  程序控温烧结 4h,升温速率约为  $2\sim3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

把 BSCF 与适量的乙基纤维素-松油醇有机粘结剂混合,充分研磨得到分散均匀的阴极浆料. 将研磨好的阴极浆料丝网印刷在喷涂好的 SDC 膜电解质上,然后在  $900^\circ\text{C}$  空气气氛中烧结 3h,即制成片状(扣式)SOFC 单电池.

选用直径大小合适的陶瓷管,用银浆将单电池固定在陶瓷管的一端上,阳极朝管内,阴极暴露在空气中<sup>[15]</sup>. 在阴极上用银浆画上格子作为电荷收集器. 用银线分别从电池的阳极和阴极引出引线,放在烘箱中等银浆完全干燥后待测.

1.3 电池的测试

使用 DRZ-6 型高温管式电阻炉提供电池工作温度环境,以氢气作燃料,控制  $\text{H}_2$  (含 3%  $\text{H}_2\text{O}$ ) 流量约为  $75\text{mL}/\text{min}$ ,空气作氧化剂. 采用上海 CHI604B 电化学工作站测量电池的电化学性能,测试温度范围为  $450\sim600^\circ\text{C}$ . 使用日本理学公司 D/Max-III 型 X 射线衍射仪 (铜靶,  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.15418\text{nm}$ ) 和日本 HORIBA 公司 LA-920 型激光散射粒度分布分析仪对合成的 SDC 电解质材料进行表征. 采用荷兰 Philips 公司 XL-30 FEG 扫描电镜对电池的横断面进行微观结构表征.

2 结果与讨论

图 1 是采用三种不同方法所得 SDC 粉体的 XRD 图谱. 从图中可以看出,三种粉体成相情况良好,均为立方萤石型结构,没有杂相存在. 图 2 是三种 SDC 粉体的 SEM 图像. 从图中可以看出,相同倍数下, CNP

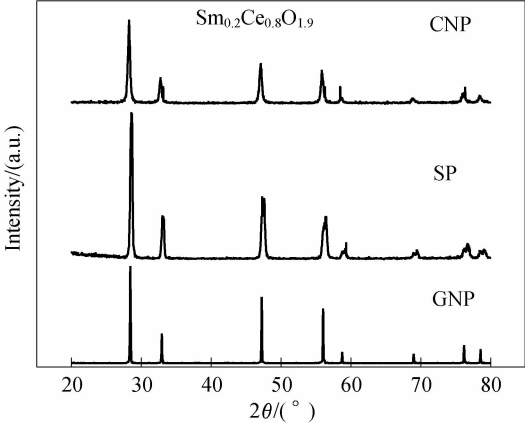


图 1 三种不同方法制备的 SDC 粉体的 XRD 图谱  
Fig.1 XRD patterns of SDC powders prepared by three kinds of method  
(GNP: Glycine Nitrate Process; SP: Solid-State Process; CNP: Citric-Nitrate Process)

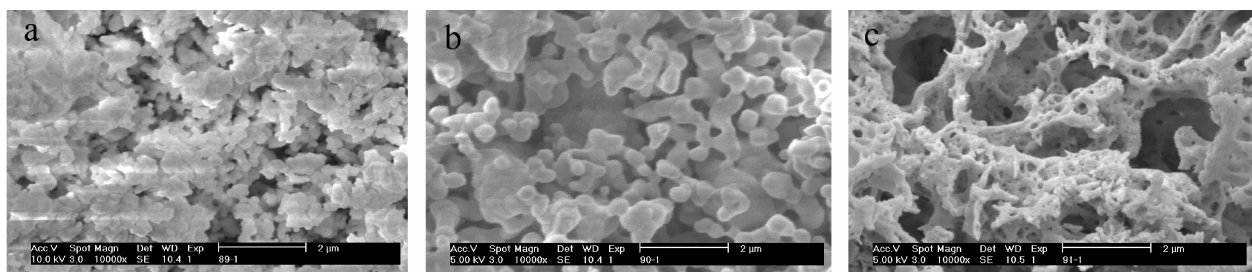


图2 三种不同方法制备的SDC粉体的SEM照片

Fig. 2 SEM images of SDC powders prepared by three kinds of method

a: CNP; b: SP; c: GNP

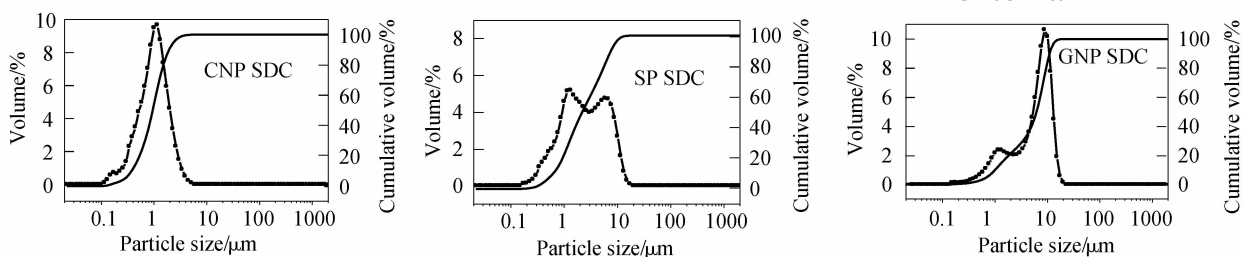


图3 三种不同方法制备的SDC粉体的粒径分布图

Fig. 3 Particle size distributions of SDC powders prepared by three kinds of method

法和SP法合成的SDC粉体晶粒形状比较规则,而且结合紧密,成粒状结构。这种结构有利于形成堆积密度较高的电解质膜。而GNP法合成的粉体呈絮状结构,质地蓬松。这种结构的粒子不利于形成堆积密度高的电解质膜,进而使电解质膜的致密化过程变得困难。图3是三种SDC粉体的粒径分布图。从图中可以看出,CNP、SP和GNP法合成的SDC粉体的平均粒径分别为0.941、2.166和6.178  $\mu\text{m}$ 。而且,CNP法合成的SDC粉体粒径分布窄,而SP法合成的SDC粉体粒径分布宽,且出现两个峰。另外,GNP法合成的SDC粉末粒径分布虽然也比较窄,但是其粒子的平均粒径太大。综合图1、2和3可以得出,采用CNP法合成的SDC粉末处于亚微米级,且粒子分布窄,粉末形状规则,结合紧密,适用于料浆喷涂法制备SOFCs的电解质膜材料。

图4是采用三种不同方法合成的SDC粉体制备的膜电解质的横断面和SDC电解质膜表面的SEM照片。从a、c和e三个图的对比可以看出,用CNP法合成的SDC粉体制备的电解质膜最致密,烧结性能最好;而用GNP法合成的SDC粉体制备的电解质膜疏松多孔,且与阳极的结合性差。结合b、d和f三个图,可以看到SDC膜表面的情况。用CNP法合成的SDC粉体制备的电解质膜表面致密,晶粒间结合好,在表面上几乎看不到明显的气孔。由SP法和GNP法合成的SDC粉体制备的电解质膜表面都有气孔,尤其是用GNP法合成的SDC粉体制备的电解质膜表面呈明显的多孔性,且晶粒间接触差。由此可以得出,粉体的

粒径、粒径分布以及比表面积等对电解质膜的高温烧结致密化过程有显著的影响。采用性质良好的粉末有利于获得致密性好的SDC电解质膜,反之,膜的致密性难以保证,进而影响电池的性能。

图5是采用三种方法合成的SDC粉体制备的SDC膜电解质SOFCs开路电压随温度变化的曲线和理论开路电压曲线。从图中可以看出,用CNP法合成的SDC粉体制备的SDC膜电解质SOFCs的开路电压较高,而用GNP法合成的SDC粉体制备的SDC膜电解质SOFCs的开路电压较低。这种趋势与前面面对粉体的解释基本吻合。从图5中也可以看出,三种方法合成的SDC粉体制备的SDC膜电解质SOFCs单电池的开路电位都小于通过能斯特方程计算出的理论值。

$$E = (RT/4F) \ln(P'_{\text{O}_2}/P''_{\text{O}_2}) \quad (1)$$

(1)式中: $R$ 为气体常数, $T$ 为绝对温度, $F$ 为法拉第常数, $P'_{\text{O}_2}$ 为阴极一侧的氧分压, $P''_{\text{O}_2}$ 为阳极一侧的氧分压。开路电位低于理论值的原因一方面可能是电解质膜不够致密或电池密封不严,气体泄漏,氧分压降低,导致电压降低。电解质膜越疏松,开路电压就越低,与理论值的差值越大。另一方面可能是在电池工作的高温 and 还原条件下, $\text{Ce}^{4+}$ 被 $\text{H}_2$ 还原成 $\text{Ce}^{3+}$ 而产生电子电导。在开路状态下,有一些电子穿过电解质膜从阳极一侧流到阴极产生一些短路电流,从而造成开路电压的下降。能斯特方程给出的理论开路电压随温度的升高而降低,SDC的电子导电性也是随温度的升高而增强,两种因素都会导致开路电压随温度的升高而下降。但从图5中可以看到,实测的开路电压并

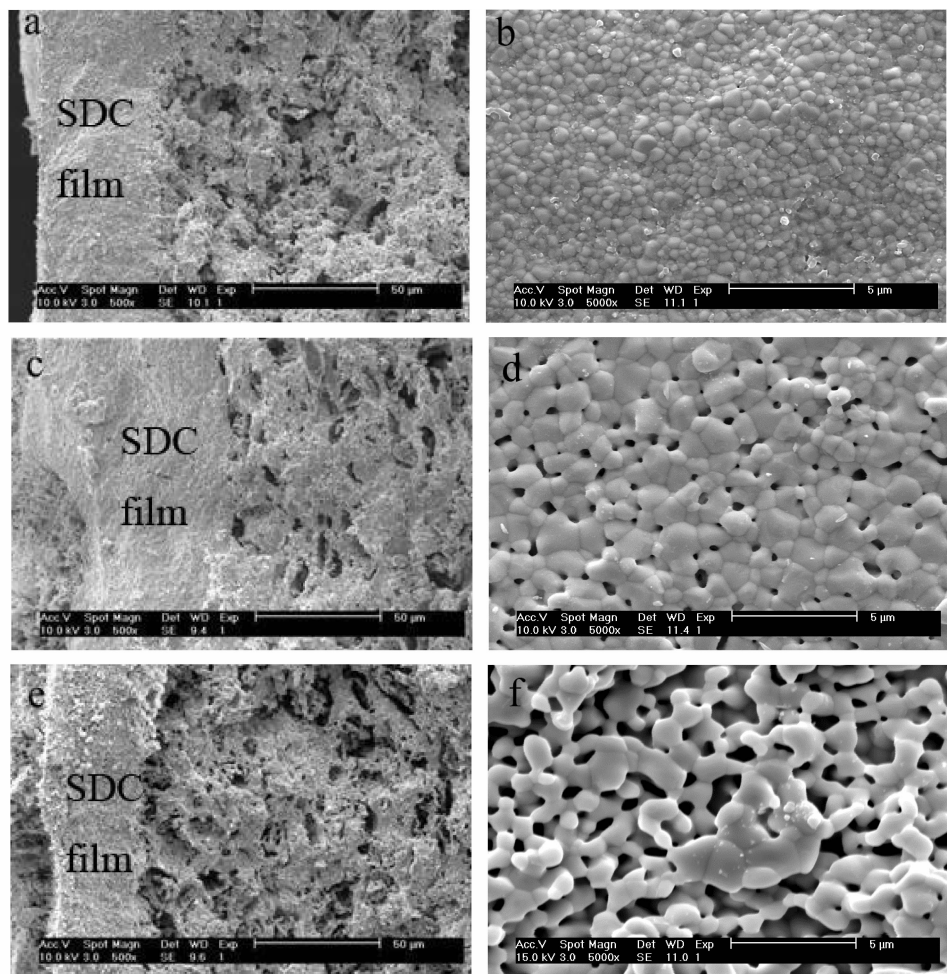


图 4 三种不同方法合成的 SDC 粉体制备的 SDC 膜电解质的横断面和 SDC 电解质膜表面  
Fig.4 SEM images of the SDC film (a, c, e):cross-section; (b, d, f): surface of the SDC film  
(a,b) CNP; (c,d) SP; (e,f) GNP

没有严格遵从这样的规律,这跟电解质不致密有关,氧气可能直接透过电解质达到阳极处,影响阳极的还原程度.这些过程是复杂的动态过程,得不出对开路电压的影响规律性.

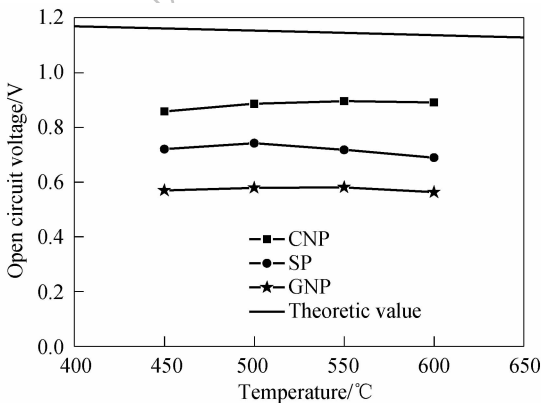


图 5 三种方法合成的 SDC 粉末制备的 SDC 膜电解质 SOFC 开路电压随温度的变化  
Fig.5 Change of open circuit voltage with temperature of the single cell with SDC electrolyte film prepared by three kinds of method

图 6 是用三种方法合成的 SDC 粉体制备的 SDC 膜电解质 SOFCs 单电池在 600℃ 下的性能比较.从图中可以看出,用 CNP 法合成的 SDC 粉末制备的 SDC 膜电解质 SOFCs 单电池,在 600℃ 下的性能要比用

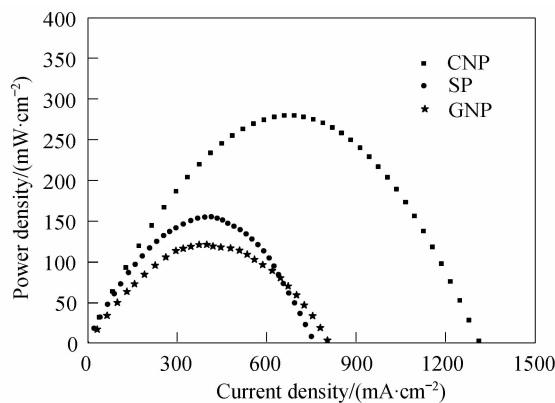


图 6 三种方法合成的 SDC 粉末制备的 SDC 膜电解质 SOFC 在 600℃ 下的性能比较  
Fig.6 Performance comparison of the single cell with SDC electrolyte film prepared by three kinds of method

SP 或者 GNP 法合成的 SDC 粉末制备的 SDC 膜电解质 SOFCs 单电池的性能好。

### 3 结论

粉体的形貌、粒度大小及分布、比表面积、掺杂的均匀性以及烧结性能等都与制备方法有很大关系。制备方法的不同对粉末的性能有很大的影响,从而影响电解质薄膜的制备工艺及电池性能。硝酸盐-甘氨酸燃烧法具有简便、快捷的优点,制备出的 SDC 粉体蓬松,表面积大,但是由于粉体内部团聚较严重,造成粉体粒径较大,不适合用于料浆喷涂法制备 SOFCs 的电解质膜。固相法制备 SDC 主要是通过机械混合和高温扩散烧结的方法,这种方法制备工艺相对简单。但是机械混合很难使两种组分混合均匀,特别是达到原子水平的均匀程度。该方法制备的粉末烧结性能较差,电导率也相对较低。柠檬酸硝酸盐法可以在相对低的温度下得到纯相固溶体,制备的粉末具有较好的烧结性能,粉体结构较好,粒径小且分布窄,适合用于料浆喷涂法制备 SOFCs 的电解质膜。

### 参考文献:

[1] Minh N Q. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, **76**(3):

563-588.

- [2] 孟广耀,付清溪,彭定坤. 太阳能学报, 2002, **23**(3): 378-382.
- [3] 孟广耀. 电池, 2002, **32**(3): 142-145.
- [4] Casanova A. *Journal of Power Sources*, 1998, **71**(1-2): 65-70.
- [5] Zhu B. *Journal of Power Sources*, 2001, **93**(122): 82-86.
- [6] Suda E, Pacaud B, Mori M. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **408-412**: 1161-1164.
- [7] Suzuki S, Uchida H, Watanabe M. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(3-4): 359-365.
- [8] Leah R T, Brandon N P, Aguiar P. *Journal of Power Sources*, 2005, **145**(2): 336-352.
- [9] Doshi R, Richards V L, Carter J D, et al. *Journal of the Electrochemical Society*, 1999, **146**(4): 1273-1278.
- [10] 刘莉,唐超群. 电源技术, 2001, **25**(6): 428-431.
- [11] 施哲. 昆明理工大学学报, 1997, **22**(1): 120-123.
- [12] Jung G B, Huang T J, Huang M H, et al. *Journal of Materials Science*, 2001, **36**(24): 5839-5844.
- [13] Shemilt J E, Williams H M. *Journal of Materials Science Letters*, 1999, **18**(21): 1735-1738.
- [14] Chick L A, Pederson L R, Maupin G D, et al. *Materials Letters*, 1990, **10**(1-2): 6-12.
- [15] Liu J, Lv Z, Scotta B A, et al. Single solid oxide fuel cell testing using silver paste for sealing and current collection. SOFC IX: Materials-Proceedings of the International Symposium, Quebec Province, Canada, 2005. 1976-1980.