

固体氧化物燃料电池纳米纤维电极的 制备及性能研究

樊丽权 著

第1章 绪论

1.1 固体氧化物燃料电池的发展现状
1.2 固体氧化物燃料电池的组成
1.3 固体氧化物燃料电池的电极材料

1.4 固体氧化物燃料电池的电解质材料
1.5 固体氧化物燃料电池的燃料

1.6 固体氧化物燃料电池的测试方法
1.7 本章小结



固体氧化物燃料电池纳米纤维电极的 制备及性能研究

樊丽权 著



黑龙江大学出版社
HEILONGJIANG UNIVERSITY PRESS

哈尔滨

图书在版编目 (CIP) 数据

固体氧化物燃料电池纳米纤维电极的制备及性能研究 /
樊丽权著. — 哈尔滨 : 黑龙江大学出版社, 2018. 8
ISBN 978-7-5686-0247-1

I. ①固… II. ①樊… III. ①固体—氧化物—燃料电
池—电极—研究 IV. ① TM911. 4

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 132741 号

固体氧化物燃料电池纳米纤维电极的制备及性能研究
GUTI YANGHUAWU RANLIAO DIANCHI NAMI XIANWEI DIANJI DE ZHIBEI JI XINGNENG YANJIU
樊丽权 著

责任编辑 李 卉
出版发行 黑龙江大学出版社
地 址 哈尔滨市南岗区学府三道街 36 号
印 刷 哈尔滨市石桥印务有限公司
开 本 787 毫米 × 1092 毫米 1/16
印 张 10
字 数 207 千
版 次 2018 年 8 月第 1 版
印 次 2018 年 8 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5686-0247-1
定 价 30.00 元



本书如有印装错误请与本社联系更换。

版权所有 侵权必究

前 言

发展清洁高效的能源技术是人类社会可持续发展的迫切需要。将燃料、氧化剂中的化学能直接转化成电能的高效低排放能量转换装置——固体氧化物燃料电池(SOFC)已引起人们广泛的关注。针对中低温 SOFC,降低成本、延长寿命是商业化发展的需求,也是目前研究与发展的热点和趋势。电极作为 SOFC 的核心部件之一,其性能的优劣直接影响到整个电池的 electrochemical 性能、长期稳定性及使用寿命。本书基于三相界面理论,设计制备了具有纳米纤维结构的电极材料,成功制备了具有优异性能的纳米纤维基复合阴极、纳米纤维基复合阳极,并通过制备的成品单电池研究了纳米纤维基复合电极的可应用性。

本书首先研制了 SOFC 领域难烧结制备的新兴阴极材料 $Y_{0.3}Sr_{0.7}CoO_{3-\delta}$ (YSC)。采用溶胶凝胶法制备了 YSC 颗粒,1100 °C 煅烧 96 h, YSC 完全成相(但含有微量 Y_2O_3 杂相)。采用静电纺丝技术首次制备了 YSC 纳米纤维,经 900 °C 煅烧 2 h, YSC 纤维完全成相(但仍含有微量 Y_2O_3 杂相)。将该纳米纤维制备在 GDC 电解质上,烧制温度降低至 1000 °C,形成的 YSC 纳米纤维阴极具有较高的孔隙率。通过浸入大量的 $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (GDC) 相后形成的纳米纤维基 YSC - GDC 复合阴极表现出较好的 electrochemical 性能。当 YSC 与 GDC 的质量比为 1:0.44 时,界面极化电阻(R_p)达到最小值,在 650 °C 测得的 R_p 值为 $0.200 \Omega \cdot cm^2$, 小于颗粒基 YSC - GDC 复合阴极对应温度测得的 R_p 值。纳米纤维基 YSC - GDC 复合阴极在 700 °C 恒流极化 108 h 后, R_p 值有所增加,稳定性并不理想。

基于 YSC 的研究结果,利用静电纺丝技术首次制备了 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (SSC) 纳米纤维,800 °C 煅烧 2 h 便可形成纯相。将 SSC 纳米纤维于 1000 °C 烧制在 GDC 电解质上,通过浸渍 GDC 相形成的纳米纤维基 SSC - GDC 复合阴极具有较好的 electrochemical 性能。当 SSC 与 GDC 的质量比为 1:0.87 时, R_p 值达到最小,在 650 °C 时为 $0.038 \Omega \cdot cm^2$ 。650 °C 时,纳米纤维基 SSC - GDC 复合阴极在 $0.2 A \cdot cm^{-2}$ 恒流极化 107 h 后, R_p 值没有增加,表现出良好的长期稳定性。该复合阴极在 $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSGM) 电解质上的 R_p 值也小于之前的文献报道值。800 °C 时,LSGM 电解质支撑的纳米纤维基 SSC - GDC 复合阴极在 $0.2 A \cdot cm^{-2}$ 恒流极化 100 h 后, R_p 值由 $0.0383 \Omega \cdot cm^2$ 变为 $0.0379 \Omega \cdot cm^2$, 具有较好的稳定性,为单电池的制备提供了可能性。

利用静电纺丝技术首次制备了 $La_{0.2}Sr_{0.8}TiO_{3+\delta}$ (LST) 纳米纤维,在 600 °C 下煅烧可获得纯相,为实现电极在电解质上的低温烧结创造了有利条件。LST 纳米纤维于 1000 °C 成功烧制在 1% CeO_2 - 10% Sc_2O_3 - 89% ZrO_2 (ScSZ) 电解质上,低于 LST 阳

极 - ScSZ 电解质界面二次相的生成温度 1200 °C。同样采用浸渍 GDC 相的方法制备的纳米纤维基 LST - GDC 复合阴极,随 GDC 浸渍量的增加, R_p 值逐渐降低,当 LST 与 GDC 的质量比小于 1:0.92 直至减小到 1:1.31 时, R_p 值趋于平稳。LST - GDC (1:0.92) 复合阳极在 800 °C、850 °C、900 °C 和 950 °C 测得的 R_p 值分别为 $0.95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $0.63 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 、 $0.38 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。纳米纤维基 LST - GDC (1:0.88) 复合阳极在 0.557 V 的恒电压负载条件下,550 °C 至 950 °C 之间,以 $13 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 速度快速升降温,经过 26 次循环后,电流密度没有减小,表明该电极具有良好的抗热冲击能力。纳米纤维基 LST - GDC (1:1) 复合阳极在 950 °C 时经过 11 次氧化还原循环后,测得的 R_p 值仍为 $0.261 \Omega \cdot \text{cm}^2$,说明该电极具有优异的氧化还原稳定性。此外,将纳米纤维基 LST - GDC 复合阳极烧制在 LSGM 电解质上,也同样表现出优异的电化学性能。

基于以上研究,将纳米纤维基 SSC - GDC 复合阴极和纳米纤维基 LST - GDC 复合阳极制备在 LSGM 电解质上,构成 LSGM 电解质支撑的单电池,测试结果再现了纳米纤维基复合电极优异的电化学性能,初步证实了纳米纤维基复合电极的实际应用性。利用该单电池初步分析了电解质欧姆电阻、电极欧姆电阻和电极电化学反应电阻对电池动力学性能的影响。研究表明,纳米纤维基 LST - GDC (1:1.14) 复合阳极的界面极化电阻、欧姆电阻、电化学反应电阻都明显小于纳米颗粒基 LST - GDC (1:0.5) 复合阳极,纳米纤维 LST - GDC 复合阳极表现出了优异的电化学性能。通过减小 LSGM 电解质的厚度,可提高单电池的功率。在 800 °C 时,以 H_2 为燃料,单电池的最大功率密度为 $0.149 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$; 以 512 ppm $^{\text{①}}\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2$ 为燃料,最大功率密度为 $0.155 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$,0.5 V 恒电位工作 8 h 后,电流没有减小,表现出很好的耐 H_2S 毒化特性;在 800 °C 时,水蒸气的分压为 0.10 atm $^{\text{②}}$, H_2 的分压为 0.90 atm 时, -0.5 V 恒压条件下阴极极化 (即水电解 $2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{O}^{2-}$) 时,电流密度为 $-0.332 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$,表现出较好的电解水性能。单电池的这些研究结果为纳米纤维基 SSC - GDC 复合阴极和纳米纤维基 LST - GDC 复合阳极的实际应用奠定了研究基础。

本书的研究是国家自然科学基金(51072040)和国家重点基础研究发展计划“973 计划”(2012CB215400)资助项目。

① $1 \text{ ppm} = 10^{-6}$ 。

② $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$ 。

目 录

第1章 绪论	1
1.1 研究背景及研究的目的和意义	1
1.2 固体氧化物燃料电池概述	2
1.3 钴酸铈基阴极的研究进展	9
1.4 钛酸铈基阳极的研究进展	13
1.5 本书的研究内容	16
第2章 实验材料与研究方法	20
2.1 实验试剂与实验仪器	20
2.2 材料的表征测试方法	22
2.3 电化学性能测试方法	22
第3章 纳米纤维基复合阴极的制备及性能研究	28
3.1 引言	28
3.2 GDC 电解质支撑的 YSC - GDC 复合阴极的制备及性能研究	28
3.3 GDC 电解质支撑的 SSC - GDC 复合阴极的制备及性能研究	42
3.4 LSGM 电解质支撑的 SSC - GDC 复合阴极的制备及性能研究	50
3.5 本章小结	54
第4章 纳米纤维基复合阳极的制备及性能研究	56
4.1 引言	56
4.2 ScSZ 电解质支撑的 LST - GDC 复合阳极的制备及性能研究	56
4.3 纳米纤维基 LST - GDC 复合阳极的稳定性测试	72
4.4 LST - GDC 复合阳极界面极化电阻的影响机制	76
4.5 本章小结	83
第5章 纳米纤维基复合电极用于单电池的研究	85
5.1 引言	85
5.2 LSGM 电解质支撑的单电池的制备及功率性能研究	85
5.3 LSGM 电解质支撑的单电池动力学性能的影响因素	88
5.4 LSGM 电解质支撑的单电池耐硫化氢性能的研究	97
5.5 LSGM 电解质支撑的单电池电解 H ₂ O 的可行性研究	98
5.6 本章小结	100
结 论	102
参考文献	104

附录 1	115
附录 2	128
附录 3	143

第 1 章 绪 论

1.1 研究背景及研究的目的和意义

今天的物质文明消耗了大量的化石能源,致使全球面临化石能源枯竭的挑战。如何提高能量转换效率以及储能水平,成为我们面临的主要问题。与传统火力发电技术相比,固体氧化物燃料电池(简称 SOFC)具有更高的能量转换效率,发电效率为 45%~60%,热电联供效率达 80% 以上。SOFC 可使用的燃料包括天然气、生物质气等气体,柴油、甲醇、二甲醚、乙醇等液体,煤和焦炭等固体。从对燃料的广泛适应性这一点上来说,SOFC 在众多燃料电池中的地位可以说是独一无二的。此外,SOFC 的应用范围十分广泛,不仅可用作家庭、学校、医院等固定式电源,还可用作民用或军用的小型汽车、卡车、大型船舶、潜艇等移动式电源。在日本,家用 700~1000 W 的小型 SOFC 系统已进入商品化应用阶段,但这种实际运行的电源系统距离 SOFC 的长期目标(运行时间达到 4 万小时,衰减率控制在每 1000 小时 0.25% 以下)还有很大的差距。因此,如何降低材料制备成本、提高电池性能且延长使用寿命仍是亟待解决的问题,也是 SOFC 领域的众多研究者们共同关注的问题。

一般而言,降低 SOFC 生产成本有 3 种技术方法:①应用新工艺降低制备成本;②提高电极的单位面积效率;③通过研发可低温工作的新材料降低 SOFC 的运行温度,最终达到降低材料成本的目的。然而,降低 SOFC 的运行温度,会使电极的反应性能降低,尤其是阴极的反应性能。因此,研究制备高性能的中低温阴极是降低 SOFC 生产成本的关键。

延长 SOFC 使用寿命的技术方法也主要有 3 种:①优化电池的设计,从电池设计的角度减少电池结构对寿命的影响;②改善制备工艺,减少制备工艺所引起的电池寿命衰减问题;③消除所使用的材料引起的寿命衰减现象。判断材料对寿命是否产生影响,要看以下方面:发生在氧化还原气氛中的连接体和电解质与空气、燃料之间的固-气界面是否具有良好的化学稳定性;电极与连接体、电极与电解质的固-固界面是否存在扩散和反应现象的发生;外部化学物质的引入是否对电极的三相界面(气相、 O^{2-} 传导相和电子传导相的交汇处)反应产生有害影响。阳极的三相界面是燃料发生电化学氧化的反应场所,被广泛使用的传统阳极材料 Ni-YSZ(YSZ:氧化钇稳定氧化锆)陶瓷具有较好的电子传导性以及合理的离子传导性,对 H_2 氧化具有很高的催化活性,与 YSZ 的热膨胀系数相匹配,材料成本较低,这些优点使 Ni-YSZ 成为经济可行的 SOFC 阳极材料。然而,Ni 作为催化剂又存在很多缺点:Ni 颗粒会发生粗化而引起寿命缩短现象;Ni 与 NiO 相互转换过程中易发生体积变化使其氧化还原稳定性较差;使用碳基燃料



或含硫燃料时容易出现碳沉积、硫毒化现象而引起性能衰减问题。因此,要想延长 SOFC 的使用寿命,就必须研究制备氧化还原稳定、耐积碳、抗硫毒化的长寿命阳极。

全固态结构的 SOFC 不存在任何液态介质,从根本上有效延缓了材料的衰减,为实现其长期稳定提供了必要条件。SOFC 一般以价格低廉的 La、Ce 等轻稀土元素构成的陶瓷材料和一些普通金属如 Cu、Ni 等为基础材料,我国是稀土资源丰富的国家,这种独特的资源优势能充分满足研制 SOFC 电解质和电极的基础材料需求。然而,SOFC 在价格和耐久性方面仍不能与传统燃烧系统相竞争。近几年,很多研究者致力于将 SOFC 的操作温度降低至 600 ~ 800 °C 的中低温范围。降低操作温度虽然可抑制 SOFC 组件性能的衰减,扩大材料选择范围,提高电池耐久性,降低系统制备成本,但是操作温度降低引起的电极动力学性能下降、界面极化电阻增大的现象也不容忽视。因此,高性能阴极和长寿命阳极的研制势在必行,这必将为长寿命、低成本的 SOFC 实际产业化奠定重要的科学基础。

1.2 固体氧化物燃料电池概述

1.2.1 SOFC 的工作原理

SOFC 是一种将燃料或氧化剂中储存的化学能通过一系列电化学反应转化成电能能量转换装置。这种装置不包括任何燃烧过程,不受理论卡诺效率的限制,因此能量转换效率较高。与传统火力发电系统相比,SOFC 对环境友好,CO₂ 和氮氧化物(NO_x)排放量低,若装置系统中加入除硫系统,则可将硫氧化物(SO_x)的排放量降至零。全固态的独特结构设计,避免了液态物质对组元材料的腐蚀而造成的电池无法进行正常热循环的现象。对不同形态燃料的广泛适用性,拓宽了其实际应用的范围。这些突出的优势使 SOFC 在全球能源转换系统中占有重要的一席之地。

阴极、阳极和电解质是 SOFC 的 3 个基本组成部件。阳极和阴极两侧的氧分压是 SOFC 工作的驱动力,其工作原理如图 1-1 所示。

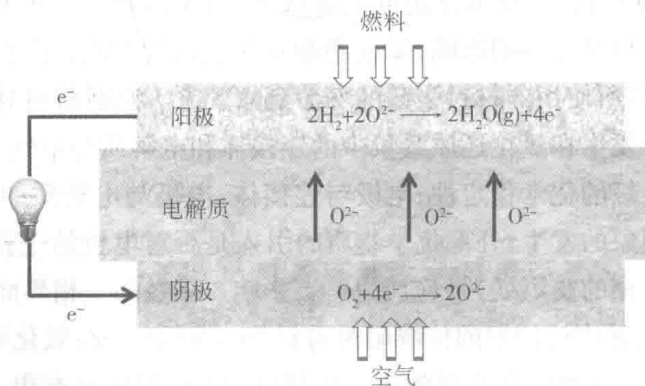


图 1-1 SOFC 工作原理示意图

以氢气做燃料为例,氧在空气电极即阴极获得电子还原为 O^{2-} ,可用下式表示:

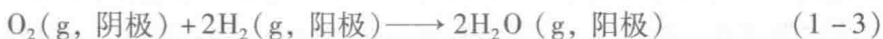


在阴极和阳极两侧氧分压的驱动下, O^{2-} 通过电解质传输到燃料电极即阳极, 在电解质和阳极的界面与燃料发生氧化反应, 即



释放出的电子通过外部回路传导给阴极, 进而实现将燃料的化学能直接转换成电能电的化学反应过程。

SOFC 的总反应可描述为 H_2 发生氧化生成 H_2O :



在外电路负载电阻无穷大即开路条件下, O^{2-} 均衡贯穿在整个电解质中, 电解质两侧的阳极和阴极之间存在化学势差, 可用 Nernst 方程计算它的电动势 E :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{P_{O_2}^c P_{H_2}^a{}^2}{P_{H_2O}^a{}^2} \right) \quad (1-4)$$

其中, E° 是电池处于标准态下的电动势, R 是摩尔气体常数 $8.31447 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T 是热力学温度, F 是法拉第常数, $F = 9.64853 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$, $P_{O_2}^c$ 是阴极侧 O_2 分压, $P_{H_2}^a$ 是阳极侧 H_2 分压, $P_{H_2O}^a$ 是阳极侧 H_2O 分压。

在开路状态下, 阴极与阳极之间的电子电势差就是 SOFC 的开路电压 (OCV), 是检测电池性能的重要参数。对于可逆电池和可逆电极来说, 处于平衡状态没有电流通过时, OCV 等于理论电动势。SOFC 在实际工作状态下, 由于极化现象的存在, 其工作电压都会低于理论电动势。极化是一种电压降或过电势, 是电流密度的函数。在有电流通过的情况下, 电压值随电流的增加而逐渐下降, 不可避免地发生能量损失, 如图 1-2 所示。根据能量损失产生的原因, 可将极化分为 3 种: 活化极化、欧姆极化和浓差极化。小电流输出时, 电荷转移过程为速率控制步骤, 此时的极化为活化极化。当电流增大时, 因为电池的内电阻 (包括电解质、阴极、阳极的内电阻和各种接触电阻) 在定温下是固定值, 所以电压与电流密度之间几乎为直线关系, 此阶段为欧姆极化。继续增大电流, 输出电压急剧下降, 这通常是反应气体从电极表面到三相界面的扩散路径较长且孔隙率不够大造成的, 此阶段的极化为浓差极化。具体哪种极化主导了电压损失, 要视 SOFC 的操作条件而定。

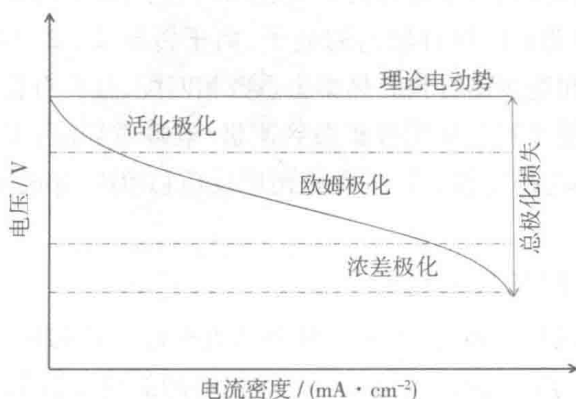


图 1-2 各种极化影响的电压与电流密度的关系



1.2.2 SOFC 阴极反应过程

SOFC 阴极又称空气电极,是外部电路传导过来的电子接收体,是空气中 O_2 与电子发生反应形成 O^{2-} 的场所。阴极反应所生成的 O^{2-} 通过固体电解质传输到阳极与燃料反应,由此完成将燃料中储存的化学能直接转换成电能的过程,因此阴极反应十分重要。如图 1-3 所示,参与整个阴极电化学反应的 O_2 ,需要经过一个或多个过程转化成一些电活性中间体,整个阴极基元反应过程主要包括:① 空气中的 O_2 向电极发生扩散迁移,即 $O_2(g, \text{空气}) \rightarrow O_2(g, \text{电极})$;② O_2 在电极表面吸附、解离成 O 原子,即 $O_2(g) \rightarrow 2O_{ad}(\text{电极})$;③ O 原子向电化学反应场所即三相界面(空气、 O^{2-} 导体和电子导体交汇处)发生迁移,即 $2O_{ad}(\text{电极}) \rightarrow 2O^{2-}(\text{三相界面})$;④ O 原子与电子在三相界面发生反应生成 O^{2-} ,即 $2O_{ad}(\text{三相界面}) + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}(\text{电极,电解质})$;⑤、⑤' O_2 在电极表面反应生成 O^{2-} ,即 $O_2(g) + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}(\text{电极,电解质})$;⑥ 电极与电解质间的 O^{2-} 传输过程,即 $O^{2-}(\text{电极}) \rightarrow O^{2-}(\text{电解质})$ 。如果降低 SOFC 的操作温度,阴极的氧化还原反应速率即氧还原催化活性明显降低,因此④也是阴极基元反应过程的速率控制步骤。

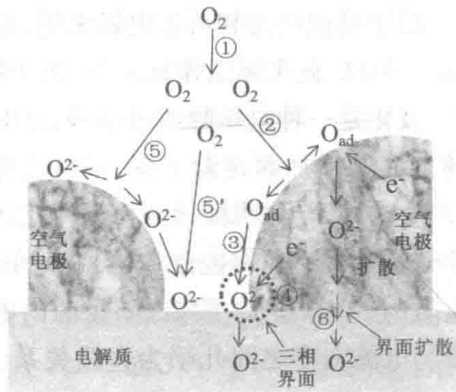


图 1-3 SOFC 阴极反应过程示意图

为了降低阴极极化阻抗,维持有利于氧还原的电子、离子导电性和高催化活性,阴极材料应满足的条件为:① 具有较高的电子、离子传导率;② 与其他组元材料相匹配,特别是与电解质和连接体材料的热膨胀系数相匹配,且具有良好的化学相容性;③ 具有充足的孔隙,以便于氧气从阴极扩散到阴极/电解质界面;④ 在制备和操作过程的氧化气氛中具有一定稳定性;⑤ 对氧化还原反应(ORR)有很高的催化活性;⑥ 成本低。

1.2.3 SOFC 阳极反应过程

SOFC 阳极又称燃料电极,是燃料气体和从电解质中迁移过来的 O^{2-} 发生电化学反应同时放出电子的场所。同时,阳极对燃料的氧化反应起到有效的催化作用。在众多金属催化剂如 Mn、Fe、Co、Ni、Ru、Pt 等之中,Ni 对 H_2 还原具有最高的催化活

性。Ni-YSZ 金属陶瓷是目前被广为使用的传统阳极材料。以 H_2 燃料为例,如图 1-4 所示, Ni-YSZ 燃料电池反应过程可分为:① 燃料气体 H_2 向电极发生扩散迁移,即 $H_2(g, \text{燃料}) \rightarrow H_2(g, \text{电极})$;② H_2 在 Ni 电极表面吸附、解离为 H 原子,即 $H_2(g) \rightarrow 2H_{ad}(Ni)$;③ H 原子向电化学反应场所即电子传导相 Ni、氧离子传导相 YSZ 和燃料气相交汇的三相界面发生迁移,即 $H_{ad}(Ni) \rightarrow H_{ad}(\text{反应场所})$;④ H 原子与电解质传导过来的 O^{2-} 在三相界面处发生反应生成 H_2O 的同时放出电子,即 $4H_{ad}(\text{反应场所}) + 2O^{2-}(\text{电解质}) \rightarrow 2H_2O_{ad}(\text{电极}) + 4e^-$;⑤ H_2 在电极表面与 TPB 处的 O^{2-} 发生反应生成 H_2O 的过程,即 $H_2(g) + O^{2-}(\text{三相界面}) \rightarrow H_2O_{ad}(\text{电极}) + 2e^-$ 。

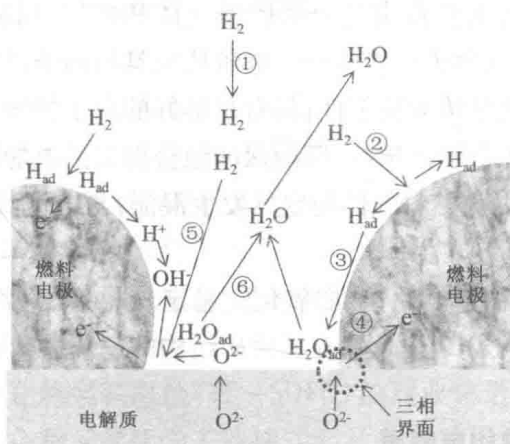


图 1-4 SOFC 阳极反应过程示意图

行之有效的阳极电化学反应三相界面 (TPB) 不单纯局限于电极-电解质的二维界面,还可发生在如图 1-5 所示的三维方向的活性立体反应区域里, O^{2-} 通过离子导体电解质传导到三相界面点上,与燃料 H_2 相遇生成 H_2O ,放出的电子通过电子导体金属 Ni 传导到外电路。因此,阳极的微观结构对三相界面面积有很大的决定作用,而阳极的微观结构主要由制备方法决定。通过调整阳极的制备方法优化阳极的三维立体空间的三相界面面积,可有效提高阳极的电化学性能。

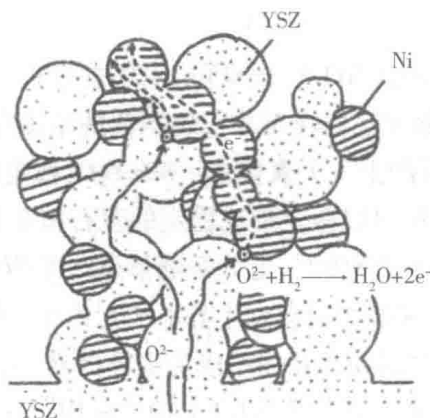


图 1-5 Ni-YSZ 阳极电化学反应区域的结构示意图

从阳极的功能和运行环境考虑,阳极材料需满足的条件是:在燃料电池制备和运



行的过程中,具有良好的化学稳定性和热稳定性;在还原气氛下,具有足够好的电子导电性和离子导电性,以保证降低阳极欧姆极化的同时,增大电化学氧化反应所需的 TPB 长度;与其相接触的电池组件材料具有相匹配的热膨胀系数,以免发生剥离现象;具有足够多的孔隙,以保证燃料气体的供给和反应产物的排出;对燃料气体具有足够高的催化活性,当使用碳氢燃料时,阳极还应具有催化重整功能。

1.2.4 SOFC 电解质材料特性

1.2.4.1 电解质基本要求

电解质是 SOFC 的核心元件,电池的工作温度和性能在很大程度上取决于电解质的性能。SOFC 电解质的主要作用是分隔燃料气体和空气,以防止它们接触而燃烧,在阴极和阳极之间传递氧离子或者质子。电解质应具备的条件为:在氧化及还原气氛中保持化学、物相和微观结构的稳定性;具有足够好的离子导电性,以降低电解质层的欧姆电阻;具有可忽略的电子导电性,以确保电池获得高的电能转换效率;电解质的致密度一般要高于 95%,以免燃料气体与空气发生混流;与电池其他组件具有相近的热膨胀系数。

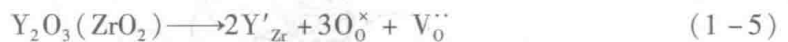
具有萤石型结构的稳定氧化锆,如氧化钇稳定氧化锆(YSZ)、氧化铈稳定氧化锆(ScSZ)、钆掺杂氧化铈(GDC)以及具有钙钛矿结构的镧镁掺杂钆酸镧(LSGM)被广泛用于 SOFC 电解质。

1.2.4.2 萤石型结构电解质

萤石型结构中的阳离子形成面心立方排列,占据单位晶胞的立方体边角及面心的位置,每个阳离子有 8 个氧离子围绕;阴离子占据着所有的四面体间隙,并存在大量的八面体空位。这种开放型的萤石结构,可以实现快速离子扩散。

(1) YSZ 电解质

高温条件下,纯 ZrO_2 为萤石型结构,当加入 +3 价阳离子钇时,形成的物质在低温时就为稳定的萤石结构。纯 ZrO_2 的阳离子空位浓度和间隙氧离子浓度低,电导率很低,掺杂物 Y_2O_3 的存在使结构中产生氧空位,使其电导率提高,这可用 Kroger - Vink 缺陷方程来表示:



由电荷平衡条件可知 $2[Y'_{Zr}] = [V_0^{\cdot\cdot}]$,氧空位的浓度与掺杂量为线性关系。因此,加入一个 Y_2O_3 分子便可产生一个氧空位。8% Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (8YSZ) 在该体系中表现出最大的离子传导率,可以假定形成稳定的萤石型立方氧化锆所需的氧化钇的量最少。当 Y_2O_3 的掺杂量小于 8% 时,电导率随掺杂浓度的增大而提高,当 Y_2O_3 的掺杂量为 7% 时,在 Y'_{Zr} 和 $V_0^{\cdot\cdot}$ 缺陷之间会发生静电相互作用,导致活化能增加。当 Y_2O_3 的掺杂量超过 8% 时,缺陷之间的相互作用成为主导因素,由于阻碍了氧离子的迁移,电导率下降。8YSZ 平均热膨胀系数为 $10.1 \times 10^{-6} \sim 10.5 \times 10^{-6} K^{-1}$,与多种电极材料相匹配。然而,以 YSZ 为电解质的 SOFC 通常需要在 $800 \sim 1000 \text{ } ^\circ C$ 高温条件下运行,使材料选择困难、成本高、制备工艺复杂,给 SOFC 的商业化带来一定的困难。

(2) ScSZ 电解质

Sc^{3+} 掺杂的 ZrO_2 在 $\text{ZrO}_2 - \text{M}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Sc}, \text{Yb}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}$ 或 Eu) 体系中具有最低的迁移焓和最高的缔合焓(迁移焓和缔合焓之和为传导活化能), 含有 9% Sc^{3+} 的 ZrO_2 的迁移焓和缔合焓分别为 $59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $112 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这是由于 Sc^{3+} 与 Zr^{4+} 的离子半径最为接近, 它们的离子半径分别为 0.87 \AA 和 0.84 \AA 。 Sc_2O_3 稳定 ZrO_2 具有很高的离子传导性, 被认为是一种颇具应用前景的电解质陶瓷材料。在 $300 \sim 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, ScSZ 比 YSZ 具有更高的电导率, 比其他 Sc - ZrO_2 基电解质具有更佳的长期稳定性。8YSZ 在 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的电导率为 $0.14 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 含有 11% Sc_2O_3 的 ZrO_2 的电导率为 $0.30 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。 ScSZ 电解质适用于中温 ($600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$) 条件下操作的 SOFC, 高温运行会使 ScSZ 快速老化。含有 11% Sc_2O_3 的 ZrO_2 在 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 会从低温的六方结构转变为高温的立方结构, 通过掺杂少量的氧化铈, 在常温下便可得到稳定的立方相。Wang 等人研究发现, 不同含量 CeO_2 添加到含 10% Sc_2O_3 的 ZrO_2 中, 仍为立方相结构, CeO_2 可增强立方相的含量。然而, 即使 CeO_2 的添加量达到 10%, 仍有少量的亚稳态的四方晶相存在, 在晶界处为变形的正方形。 CeO_2 的添加可减少晶界的杂质, 随着 CeO_2 含量的增加, 晶界杂质逐渐消失, 晶界电阻降低, 然而, 大量的 $\text{Ce}(\text{IV})$ 离子的阻塞效应又导致晶粒电阻增大。

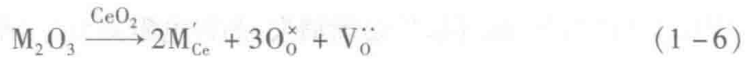
为促进中温固体氧化物燃料电池 (IT - SOFC) 的商业化进程, 美国的普莱克斯表面技术公司和日本的第一稀元素化学工业株式会社分别采用热解喷涂法和共沉淀法制备了 10% $\text{Sc}_2\text{O}_3 - 1\% \text{CeO}_2 - 89\% \text{ZrO}_2$ (10Sc1CeSZ) 电解质粉体, 制备成致密的电解质片, 应用到纽扣电池中, 相比之下, 日本公司生产的 10Sc1CeSZ 电解质表现出更佳的性能。两个公司制备的 10Sc1CeSZ 陶瓷, 从煅烧温度冷却至室温时有立方结构存在。日本公司粉体立方相在 $375 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 保温 12 h 后可转变成斜方六面体相, 10Sc1CeSZ 陶瓷的立方相和斜方六面体相的杨氏模量分别为 $(217.67 \pm 0.61) \text{ GPa}$ 和 $(188.23 \pm 2.81) \text{ GPa}$, 这种良好的机械性能为其作为 SOFC 电解质提供了必要条件。Shimazu 等人研究了日本公司生产的 10Sc1CeSZ 电解质在电池实际工作中的相稳定性, 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 工作 100 h 期间, 10Sc1CeSZ 电解质的立方晶相 (c) 经由四方晶相 (t) 转变为单斜晶相 (m), 随着操作时间的延长, 变形的 t 相和 m 相有所增加。燃料中高浓度水蒸气, 电解质中的杂质如 Mn、Al 和 Si 等, 电解质表面氧离子的电化学电势差都是造成 c 相相不稳定的因素。Shimonosono 等人研究了氧分压 (p_{O_2}) 范围为 $10^{-20} \sim 10^{-4} \text{ MPa}$, 温度范围为 $1173 \sim 1273 \text{ K}$ 时 10Sc1CeSZ 的电子电导率。 1273 K 时, 高氧分压即 $p_{\text{O}_2} > 10^{-6} \text{ MPa}$ 时, 10Sc1CeSZ 的电子电导率与 $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ 成正比, 电子电导为空穴传导; 低氧分压即 $p_{\text{O}_2} < 10^{-17} \text{ MPa}$ 时, 10Sc1CeSZ 的电子电导率与 $p_{\text{O}_2}^{-1/4}$ 成正比, 电子电导率为电子传导行为。 p_{O_2} 为 $10^{-17} \sim 10^{-6} \text{ MPa}$ 时, 电子电导率有较大的偏离, 这种 p_{O_2} 依属关系的偏离与热力学计算出的 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 浓度有关。Moli 人等研究了 $600 \sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温时间对 10Sc1CeSZ 电导率和化学稳定性的影响。恒温处理之前 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $800 \text{ }^\circ\text{C}$

电导率分别为 $8.51 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $1.16 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。600 °C 恒温 1000 h 后,电导率增至 $1.47 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,800 °C 恒温 1000 h 后,电导率降至 $6.34 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$,这与恒温处理时 CeO_2 从 ZrO_2 基萤石矿中分离出来的程度相关。

(3) GDC 电解质

CeO_2 从室温到熔点(约 2750 K)均具有面心立方萤石结构,纯 CeO_2 由于存在 $\text{Ce(IV)} - \text{O(II)}$ 电荷转移而呈现淡黄色。纯的 CeO_2 离子电导率很低,Ce 离子具有 +3 和 +4 两种稳定价态,高温还原气氛下, Ce^{4+} 还原为 Ce^{3+} ,使其具有电子传导性,这会影响 SOFC 开路电压和能量转换效率。因此,纯 CeO_2 不适合作为 SOFC 的电解质材料。

当用低价态的稀土氧化物对 CeO_2 进行掺杂时,可产生一定浓度的氧空位见式(1-6)和(1-7),极大地提高其离子传导性。在相同的温度条件下,掺杂 CeO_2 基电解质比掺杂 ZrO_2 基电解质离子传导率大一个数量级,600 °C 时电导率高达 $0.02 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。这是由于 Ce^{4+} 的离子半径(0.87 \AA)大于 Zr^{4+} (0.72 \AA),因此产生一个更为开放的结构使氧化物离子的传导行为更容易进行。



Ga^{3+} 与 Ce^{4+} 具有最小的结合能,因此掺杂 Ga^{3+} 到 CeO_2 中形成的 GDC 具有最小的活化能。GDC 是离子-电子混合导体,特别适用于较低温度(600 ~ 800 °C)下工作。600 °C 以下时,GDC 的电导率要高于 YSZ 和 ScSZ。与 ZrO_2 基电解质一样,GDC 的电导率随掺杂剂的浓度的增加而增大,到达最大值后继续增加掺杂量电导率降低。Xiong 等人确立了固体氧化物材料的电子传导测定技术,确认了 CeO_2 系列材料的电子传导性高于 YSZ,且在 973 K 氧的分压低于 10^{-10} MPa 时,与还原性气氛接触的 CeO_2 系列材料表面存在不稳定性。Mogensen 等人综合论述了 CeO_2 中部分 Ce(IV) 被还原为 Ce(III) 后对电导率的影响。Steele 等人提出低价掺杂可以有效阻止 Ce(IV) 向 Ce(III) 的转化,抑制电子电导。将 GDC 电解质用于 500 °C 的 SOFC 中,获得了良好的性能输出。总之,掺杂 CeO_2 的萤石型结构电解质,在高温工作时不能达到 SOFC 的理想要求,在低温区域的应用值得探究。

1.2.4.3 钙钛矿结构电解质

1994 年,T. Ishihara 等人研究发现 ABO_3 型钙钛矿结构氧化物 LaGaO_3 具有很好的氧离子传导性。在这种氧化物的 A 位和 B 位掺杂低价态的阳离子可提高其氧离子的电导率,掺杂 Sr 到 La 位和掺杂 Mg 到 Ga 位是增强 LaGaO_3 氧离子传导性最有效的方法。Sr 的离子半径和 La 相近,是 LaGaO_3 中 La 位最合适的掺杂剂,Sr 掺杂量的增加可增加氧空位的数量,进而增加氧离子电导率,如反应式(1-8)所示。但 Sr 在 LaGaO_3 中的固溶率偏低,当 Sr 的含量超过 10% 时,会形成二次相 SrGaO_3 和 La_4SrO_7 。Mg 掺杂到 LaGaO_3 中的 Ga 位会形成额外的氧离子空位,增大其电导率,见反应式(1-9),

这是因为 Mg 的离子半径大于 Ga 的离子半径,会增加其晶格参数。Mg 掺杂到 Ga 位的最大掺杂量为 20%。



Sr 和 Mg 掺杂 LaGaO_3 形成的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) 具有最高的氧离子电导率,高于 ZrO_2 基氧化物和 CeO_2 基氧化物。当氧分压在 10^{-6} MPa 以下时,LSGM 的电导率几乎与氧分压无关,氧化物离子为主要的传荷介质;当氧分压增加至 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ MPa 时,其电导率随氧分压的增大略有增加,这表明在高氧分压时,出现了空穴传导过程。LSGM 的阿伦尼乌斯曲线在 1000 K 左右处略有弯曲,中子衍射结果表明,此时的晶相由三斜晶系转变为立方晶系(见图 1-6)。LSGM 在 298 ~ 1273 K 的平均热膨胀系数为 $11.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,几乎与氧分压之间无依赖关系,这表明 LSGM 在氧化和还原气氛下均具有高度的稳定性。同时,从图 1-6 中我们还可以看出 LSGM 比传统 YSZ 和 GDC 电解质具有更好的氧离子导电性。

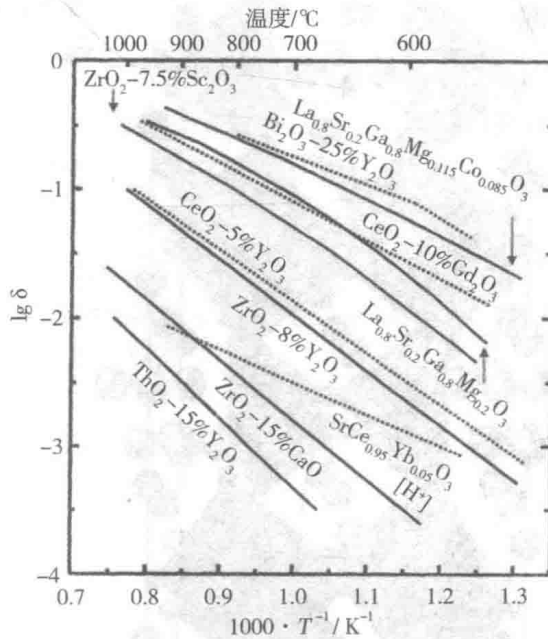


图 1-6 双掺杂 LaGaO_3 与传统氧离子导体的氧离子电导率对比图

1.3 钴酸锶基阴极的研究进展

SOFC 电极材料的研究趋势为在低温操作时性能良好且不易衰减。钴基钙钛矿氧化物具有较好的电子、离子导电性,还具有很好的催化活性。含钴钙钛矿 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 具有氧渗透作用和高电化学活性,可作为潜在的阴极材料。然而, $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 不稳定,与 YSZ、SDC、GDC、LSGM 电解质的化学性质和热性质不匹配。通常采用 A 位或/和 B 位掺杂使 $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ 变得稳定并且降低它的热膨胀系数。近年来,很多研究者将

$\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (Ln = 稀土阳离子) 作为 SOFC 阴极的主要考虑对象。

1.3.1 钇锶钴氧阴极

作为 $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 家族成员, 将 $\text{Sr}_{1-x}\text{Y}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ 考虑作为潜在 SOFC 阴极的研究受到人们广泛的关注。2003 年, Istomin 等人以 SrCO_3 、 Co_3O_4 和 Y_2O_3 为初始原料, 应用固相法制备了钙钛矿结构物质 $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ ($\text{ABO}_{2.62}$), 并对其结构进行了深入研究。如图 1-7 所示, 氧空穴层的 O 原子在结构模型中是部分无序的, 在这个结构模型中, O4 原子分布在位置空穴因数为 0.25 的 4 个紧密相邻的位置。模型中 O 含量与通过碘量法所确定的 $\text{ABO}_{2.62}$ 化学计量比相对应, 中子衍射精修数据得到的值为 0.23。因此, $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ 是一种氧空穴层状有序排布的氧缺陷钙钛矿。Rupasov 等应用分子动力学模拟和已建立的 Born 模型电势设备研究了 $\text{Sr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{CoO}_{2.625}$ 的氧扩散, 并预测了其在 1000 ~ 1400 K 温度范围内的活化能为 1.56 eV。

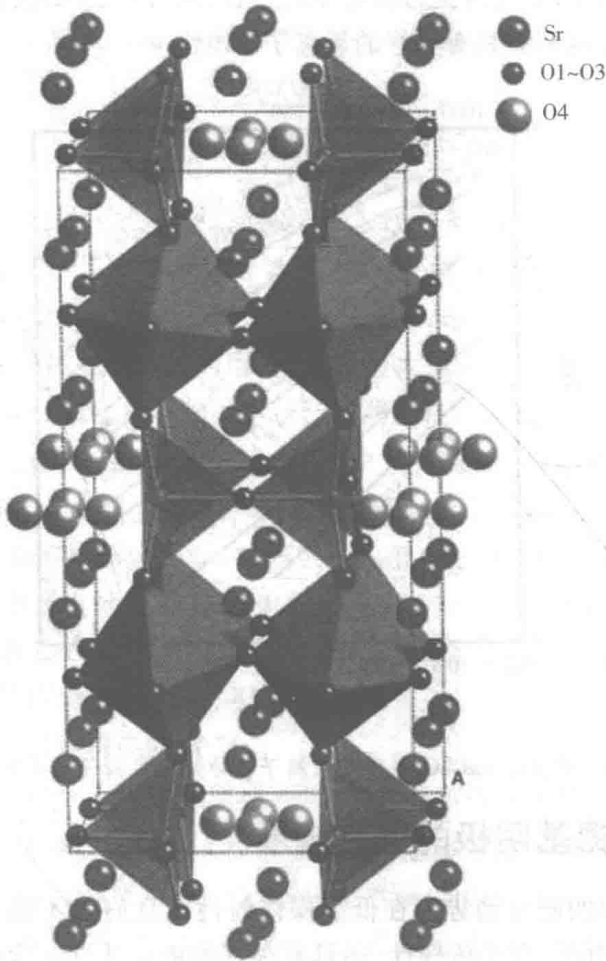


图 1-7 $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{2.62}$ 的晶体结构

Li 等人采用固相反应法制备了多晶 $\text{Sr}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{CoO}_{3-\delta}$ (YSC) 材料, 它的结晶化程度与氧空穴有序程度有关, 它具有四方晶系结构, 单胞参数 $a \approx 2a_p$, $c \approx 4a_p$, 其中 a_p 是