

摘要

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)可以直接将燃料的化学能转变为电能,其燃料适应性较广,能量转换效率较高,产生的污染物较少。SOFC 电池主要由阳极,阴极,电解质三部分组成,本论文主要研究电解质材料。电解质材料在以往通常为氧化钇稳定氧化锆(YSZ),其需要在高温运行,温度过高会引起一些列不良反应。研究发现,CeO₂基电解质材料具备在中低温(400-700 °C)运行的能力,运行效果良好,较适合作为电解质材料。双掺杂的 CeO₂基电解质较单掺杂 CeO₂基电解质性能优良,能够有效抑制 Ce⁴⁺在燃料电池环境中被还原成 Ce³⁺。但是反应时双掺杂单一电解质在还原气氛下具有一些电子传导,会导致功率损失。最近研究发现,二氧化铈-无机盐复合电解质材料改善了掺杂的二氧化铈电解质性能。

本文首先研究了电解质 Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-α}和 Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-α}-CuO,比较分析了电解质 Ce_{0.8}Yb_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-α}和复合电解质 Ce_{0.8}Yb_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-α}-Li₂SO₄-K₂SO₄的燃料电池适用性。进一步研究了 Ce_{0.8}Er_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-α}单一电解质和 Ce_{0.8}Er_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-α}-K₂SO₄-Li₂SO₄复合电解质的性能。本论文各章内容如下:

第 1 章,介绍了固体氧化物燃料电池(SOFC)的研究背景,发展现状及其工作原理,固体氧化物燃料电池(SOFC)的阴极、电解质、阳极以及连接体材料等关键组件。比较了在中低温情况下不同 SOFC 电解质材料的性能情况,重点介绍了 CeO₂基电解质材料,提出了本论文的研究内容与研究目的。

第 2 章,列出了本论文所需要的实验原料,操作需要的仪器设备信息,实验采用的表征方法,介绍了电解质的不同制备方法。

第 3 章,制备了单一电解质 Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-α}和添加烧结助剂的电解质 Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-α}-CuO,并进行相应表征与性能测试。结果表明:(1)单一电解质、添加烧结助剂的电解质 XRD 图对比可以发现衍射峰的位置没有发生变化,表明样品晶体结构没有改变;(2)添加烧结助剂的电解质更致密,没有裂痕、穿透性孔洞或者分层,性能较好;(3)比于单一电解质,添加烧结助剂电解质的电导率提高了一倍,说明其性能优于单一电解质;(4)添加烧结助剂电解质的最大输出功率大约是单一电解质最大输出功率的 5 倍。可以看出其性能优于单一电解质。

第 4 章，本章制备了单一电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ ，和复合电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 。通过 XRD，拉曼光谱，SEM，阻抗谱等研究发现：(1)在 $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 复合电解质中未观察到其它杂质相；(2) $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 完全覆盖了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 粉末，形成了均匀的复合材料；(3)在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时复合电解质电导率达到了 $1.9\times 10^{-1}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；(4)复合电解质样品具有纯的离子导电性；(5)复合电解质达到最大输出功率 $197.1\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，表明复合电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 的燃料电池性能优良。

第 5 章，本章中我们制备出了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 单一电解质，并由其与 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 制备出了复合电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 。结果表明：(1)复合电解质冷却到室温时，大部分 $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 不结晶，以非晶形式存在；(2)制备的复合电解质具有 CeO_2 的立方结构；(3)在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时复合电解质最大电导率达到 $2.1\times 10^{-1}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ；(4)复合电解质极化电阻为 $1.1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ ；(5)实验测得在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时复合电解质最大输出功率 $98.1\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。说明，复合电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 较好适用于燃料电池。

第 6 章，本章对于论文进行了概括总结，提出了不足之处，并对固体氧化物燃料电池电解质材料的将来进行了展望。

关键词：固体氧化物燃料电池；双掺杂 CeO_2 电解质；结构表征；电性能

ABSTRACT

Solid oxide fuel cell (SOFC) can directly convert the chemical energy of fuel into electric energy. It has wide fuel adaptability, high energy conversion efficiency and less pollutants. SOFC battery is mainly composed of anode, cathode and electrolyte. This paper mainly studies electrolyte materials. In the past, the electrolyte material is usually yttria stabilized zirconia (YSZ), which needs to operate at high temperature. Too high temperature will cause a series of adverse reactions. It is found that CeO₂ based electrolyte material has the ability to operate at medium and low temperature (400-700 °C), and has good operation effect. It is more suitable to be used as electrolyte material. The performance of double doped CeO₂ based electrolyte is better than that of single doped CeO₂ based electrolyte, which can effectively inhibit the reduction of Ce⁴⁺ to Ce³⁺ in fuel cell environment. However, the double doped single electrolyte has some electron conduction in the reducing atmosphere, which will lead to power loss. Recent studies have found that ceria inorganic salt composite electrolyte materials improve the properties of doped ceria electrolyte.

This paper researched the Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-α} and Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-α}-CuO. Analysis the single electrolyte Ce_{0.8}Yb_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-α} and composite electrolyte Ce_{0.8}Yb_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-α}-Li₂SO₄-K₂SO₄ fuel cell applicability. Research electrolyte Ce_{0.8}Er_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-α} and Ce_{0.8}Er_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-α}-K₂SO₄-Li₂SO₄. The contents of each chapter of this paper are as follows:

In Chapter 1, introduces the research background, development status and working principle of solid oxide fuel cell (SOFC), and the key components of SOFC, such as cathode, electrolyte, anode and connector materials. The properties of different SOFC electrolyte materials at medium and low temperature are compared, with emphasis on the good properties of CeO₂ based electrolyte materials. The research content and purpose of this paper are put forward.

In Chapter 2, lists the experimental raw materials needed in this paper, the information of instruments and equipment needed for operation, the characterization

methods of the experiment, and introduces the different preparation methods of electrolyte.

In Chapter 3, electrolyte $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ were prepared and the corresponding experiments were carried out. The results show that: (1) Comparing the XRD patterns of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ and $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$, it can be found that the position of diffraction peak has not changed, indicating that the crystal structure of the sample has not changed. (2) The $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ is more compact, without cracks, penetrating holes or delamination, and has good performance. (3) Compared with single electrolyte, the conductivity of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ is doubled, indicating that the performance of composite electrolyte is better than that of single electrolyte. (4) The maximum output power of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ is about 5 times that of single electrolyte. It can be seen that the performance of composite electrolyte is better than that of single electrolyte.

In Chapter 4, a single electrolyte $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ and composite electrolyte $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ were prepared. Through XRD, Raman spectroscopy, SEM and impedance spectroscopy, it is found that: (1) No other impurity phase was observed in the composite electrolyte. (2) $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ completely covers $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ powder, forming a uniform composite. (3) At 700°C , the conductivity of the composite electrolyte reached $1.9 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. (4) The composite electrolyte sample has pure ionic conductivity. (5) At 700°C , the maximum output power of composite electrolyte is $197 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ composite electrolyte fuel cell has excellent performance.

In Chapter 5, a single electrolyte $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ and composite electrolyte $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ were prepared. The characterization results show that: (1) When the composite electrolyte is cooled to room temperature, most of $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ are amorphous. (2) The prepared composite electrolyte has a cubic structure of CeO_2 . (3) At 700°C , the conductivity of the composite electrolyte reached $2.1 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. (4) The polarization resistance of composite electrolyte is $1.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$. (5) At 700°C , the maximum output power of the composite electrolyte was $\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

It can be seen that the composite electrolytic is suitable for fuel cells.

In Chapter 6, this chapter summarizes the paper, puts forward the shortcomings, and looks forward to the future of electrolyte materials for solid oxide fuel cells.

Key Words: Solid oxide fuel cell; Double doped CeO₂ electrolyte; Structural characterization; Electrical performance

目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	III
第 1 章 绪 论.....	1
1.1 燃料电池概述.....	1
1.2 固体氧化物燃料电池(SOFC)概述.....	2
1.2.1 SOFC 工作原理.....	2
1.2.2 固体氧化物燃料电池(SOFC)结构.....	3
1.2.3 SOFC 的极化损失.....	4
1.2.4 SOFC 国内外发展.....	4
1.3 固体氧化物燃料电池(SOFC)关键组件及材料.....	4
1.3.1 阴极.....	5
1.3.2 阳极.....	6
1.3.3 连接体材料.....	8
1.3.4 密封材料.....	8
1.4 电解质材料.....	9
1.4.1 质子导体基电解质.....	9
1.4.1.1 BaCeO ₃ 基质子导体电解质.....	9
1.4.1.2 SrCeO ₃ 基质子导体电解质.....	10
1.4.2 氧离子导体基电解质.....	11
1.4.2.1 ZrO ₂ 基氧离子导体.....	11
1.4.2.2 LaGaO ₃ 基氧离子导体.....	12
1.4.2.3 CeO ₂ 基氧离子导体电解质.....	13
1.4.3 CeO ₂ 基复合电解质.....	15
1.5 本文研究目的与内容.....	16
第 2 章 实验原料与方法.....	18

2.1 实验试剂.....	18
2.2 实验仪器.....	18
2.3 表征方法.....	19
2.3.1 X 射线衍射(XRD)表征.....	19
2.3.2 拉曼分析.....	19
2.3.3 扫描电子显微镜(SEM)表征.....	20
2.3.4 电化学阻抗谱(EIS)分析.....	21
2.3.5 氢氧分压分析.....	21
2.3.6 电流-电压测量.....	21
2.4 制备方法.....	21
2.4.1 固相反应法.....	21
2.4.2 共沉淀法.....	22
2.4.3 溶胶-凝胶自燃烧法.....	22
2.4.4 甘氨酸-硝酸盐法.....	23
第 3 章单一电解质 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\alpha}$ 和添加烧结助剂的电解质 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\alpha}-CuO$ 制备、表征及电性能	24
3.1 引言.....	24
3.2 制备方法.....	24
3.2.1 单一电解质 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\alpha}$ 制备.....	24
3.2.2 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\alpha}-CuO$ 的制备.....	25
3.3 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\alpha}$ 和 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\alpha}-CuO$ 的表征.....	25
3.3.1 X 射线衍射(XRD)表征.....	25
3.3.2 样品 SEM 分析.....	26
3.4 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\delta}$ 和 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\delta}-CuO$ 的电性能.....	24
3.4.1 样品的电导率分析.....	27
3.4.2 样品的氢浓差分析.....	28
3.4.3 样品的氢氧分压分析.....	28
3.4.4 燃料电池放电分析.....	28
3.5 本章小结.....	30

第 4 章 单一电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 和复合电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ 制备、表征及电性能	32
4.1 引言.....	32
4.2 制备方法.....	32
4.2.1 单一电解质样品制备.....	32
4.2.2 复合电解质样品制备.....	33
4.3 单一电解质和复合电解质表征.....	33
4.3.1 X 射线衍射(XRD)表征.....	33
4.3.2 拉曼分析.....	34
4.3.3 扫描电子显微镜(SEM)表征.....	35
4.4 单一电解质和复合电解质的电性能.....	36
4.4.1 电导率分析.....	36
4.4.2 氧分压与电导率关系.....	38
4.4.3 燃料电池性能.....	38
4.5 本章小结.....	39
第 5 章 单一电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 和复合电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Er}_{0.1}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ 制备、表征及电性能	41
5.1 引言.....	41
5.2 制备方法.....	41
5.2.1 单一电解质样品制备.....	41
5.2.2 复合电解质样品制备.....	42
5.3 单一电解质和复合电解质表征.....	42
5.3.1 X 射线衍射(XRD)表征.....	42
5.3.2 拉曼分析.....	43
5.4 单一电解质和复合电解质的电性能.....	44
5.4.1 电导率分析.....	44
5.4.2 阻抗的分析.....	45
5.4.3 电流-电压分析.....	46
5.5 本章小结.....	47

第 6 章 结论与展望.....	49
6.1 论文主要结论.....	49
6.2 论文研究不足.....	50
6.3 展望.....	50
参考文献.....	51
致 谢.....	62
攻读硕士学位期间所获得的科研成果.....	63
1 已发表论文.....	63

第1章 绪论

1.1 燃料电池概述

能源与人类生活息息相关。然而当前环境中由于能源被大量开采使得能源保有量越来越少，而且很多能源利用不合理，造成了大量浪费。合理开发能源，减少能源浪费的呼声越来越高。然而传统的能源利用方式，很难解决此现象。因此，开发新能源，研究新的能源利用方式摆在了人们面前。在这种情况下，燃料电池(Fuel Cell, FC)出现在了人们面前。传统的燃料利用方式是先将燃料(煤炭、石油、天然气等)中的化学能转化为热能，然后用热蒸汽产生机械能对外做功产生电能。传统能源利用方式产生大量噪声污染和三废污染，而且因为转换步骤多，能量损失大，导致燃料化学能最终转化为电能的效率不到35%。燃料电池作为一种新的能量转换装置，直接将燃料(煤炭、石油、天然气、氢等)的化学能转换为电能。与传统电池相比，燃料电池不受卡诺循环限制，能量转换率高达60%；工作环境噪音小；产生的气体环境污染小；重量更轻，体积更小，寿命更长，更可靠^[1-3]。

表 1-1. 燃料电池的种类及特征

Table 1-1. Types and characteristics of fuel cells.

电池类型	碱性燃料电池(AFC)	磷酸盐燃料电池(PAFC)	熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)	质子交换膜燃料电池(PEMFC)	固体氧化物燃料电池(SOFC)
导电离子	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻	H ⁺	O ²⁻
电解质	(Na,K)OH	H ₃ PO ₄	(Li,Na,K)CO ₃	全氟磺酸膜	YSZ,SDC 等
操作温度	50-200°C	~200°C	~650°C	50-100°C	500-1000°C
燃料	H ₂	H ₂ , 重整气	H ₂ , 重整气	H ₂	H ₂ , CO, NH ₃
氧化剂	O ₂	O ₂ , 空气	O ₂ +CO ₂ , 空气	O ₂ , 空气	O ₂ , 空气
工作效率	50-60%	40-50%	40-50%	35-40%	50-60%
优点	成本低, 低温启动快	对燃料中杂质较不敏感	燃料适应性广	低温, 启动快	燃料适应性广 非贵金属催化剂
缺点	需及时去水	贵金属催化剂	高温, 易腐蚀	催化剂昂贵	启动时间长

燃料电池分为碱性燃料电池(Alkaline Fuel Cell, AFC), 磷酸盐燃料电池(Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC), 熔融碳酸盐燃料电池(Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC), 质子交换膜燃料电池(Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC), 固体氧化物燃料电池(Solid Oxid Fuel Cell, SOFC)这几类。五种燃料电池的分类如表 1-1 所示。

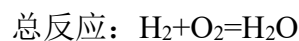
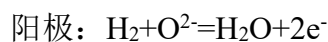
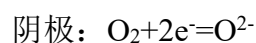
碱性燃料电池(AFC)电解质材料为氢氧化钾溶液, 已经成功应用于航天飞行。磷酸盐燃料电池(PAFC)电解质材料为磷酸水溶液, 已经稳定运行于分布式电站。熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)电解质材料为熔融碳酸盐, 适合于分布式电站建造。质子交换膜燃料电池(PEMFC)电解质材料为全氟磺酸膜, 主要用于交通、分布式电站和便携使用, 已经成功应用于城市公交。在所有不同类型的燃料电池中, 固体氧化物燃料电池(SOFC)因其全固态, 携带方便, 可靠性和燃料适应性广而成为最有前景燃料电池技术^[4-6]。

1.2 固体氧化物燃料电池(SOFC)概述

1.2.1 SOFC 工作原理

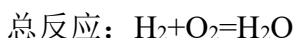
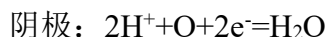
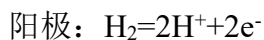
固体氧化物燃料电池一般由阳极、阴极、电解质层与连接材料、密封材料组成^[7-9]。阳极为燃料发生氧化的场所, 阴极为氧化剂还原的场所。其阳极即电源负极, 阴极为电源正极。固体氧化物燃料电池的阳极是燃料气体的氧化与产生电子的场所。在阴极一侧持续通入氧气或空气, 氧分子得到电子变成氧离子。电解质层用来传导氧离子或质子, 同时隔绝阳极与阴极^[10-11]。

固体氧化物燃料电池(SOFC)分为氧离子传导型(O-SOFC)和质子传导型(H-SOFC)两种类型^[12]。对于氧离子传导型(O-SOFC), 整个传导过程由阴极表面开始, 氧气在阴极表面吸附, 解离。然后与传导过来的电子生成氧离子。生成的氧离子通过电解质传导到阳极。在阳极, 燃料(H₂)与从阴极过来的氧离子 O²⁻反应生成水, 同时释放电子, 电子通过外电路回到阴极。反应方程式如下:



对于质子传导型(H-SOFC), 质子传导开始于阳极, H₂ 在阳极失去电子被氧

化为氢离子 H^+ ，氢离子 H^+ 通过电解质到达阴极，与氧气反应生成水。反应方程式如下：



1.2.2 固体氧化物燃料电池(SOFC)结构

固体氧化物燃料电池(SOFC)根据结构不同分为管式结构，平板式结构，瓦楞式结构^[13-15]，如图 1-1 所示。管式 SOFC 形状如管，分别由空气电极、电解质、燃料流等组成，具有密封技术简化，机械强度高等特点；平板式 SOFC 分别由互联体、阳极、阴极等组成，具有电池结构简单，工艺简单，成本低，性能好等优点。瓦楞式 SOFC 分别由阳极、阴极、连接体、电解质等组成，具有输出效率高、内部电阻小、结构稳定、封装温度低等优点。

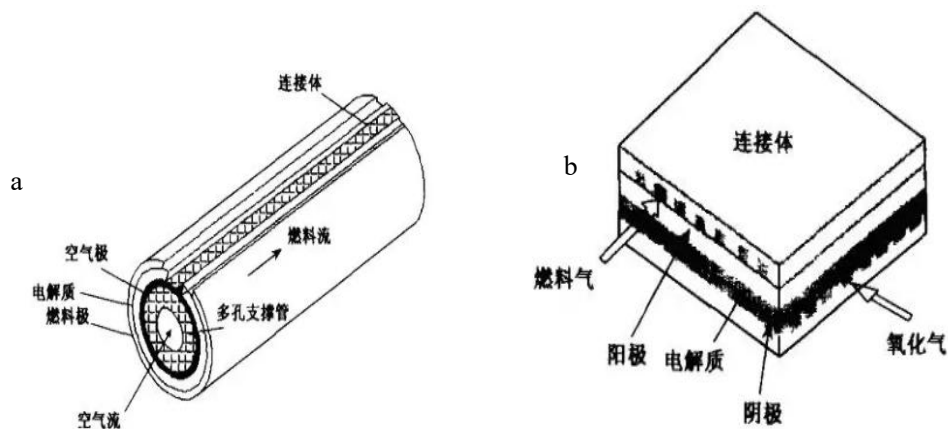


图 1-1 a. 管式 SOFC 结构示意图

图 1-1 b. 平板式 SOFC 结构示意图

Figure 1-1a. Structural diagram of tubular SOFC. Figure 1-1b. Structural diagram of flat SOFC.

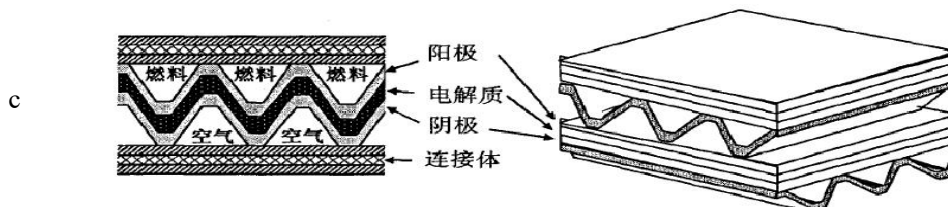


图 1-1 c. 瓦楞式 SOFC 结构示意图

Figure 1-1c. Structural diagram of corrugated SOFC.

1.2.3 SOFC 的极化损失

固体氧化物燃料电池(SOFC)在工作过程中,随着运行时间的变长,电池的实际电压会减小。两者的差值称为极化损失^[16-17]。造成电池极化损失的原因有多种。主要分如下几种:

活化极化损失。由于在电极界面反应时需要克服活化能,会造成开路电压的下降,主要发生在电流密度较低时候。为减少活化极化损失,可采用高催化活性的电极材料以及增加反应物浓度。

欧姆极化损失。欧姆极化损失主要由于离子在电解质内部传输和电子在电极及集流层处损失。由于电极材料的电子电导率常比电解质的离子电导率要高不少,所以整个 SOFC 工作时产生的欧姆极化损失主要是电解质电阻引起的损失。

浓差极化损失。当反应物供给浓度小于其消耗浓度时,或者生成物产生速率过大,易造成浓差极化。可采用优化电池电极材料来避免浓差极化。

1.2.4 SOFC 国内外发展

1838 年,瑞士科学家 Christian Friedrich 首先介绍了燃料电池的工作原理,开始了燃料电池的发展史。1889 年,英国科学家 Langer 和 Mood 共同将该发电装置命名为燃料电池(Fuel Cell)。20 世纪 40 年代,固体氧化物燃料电池(SOFC)得到开发。在 20 世纪 80 年代,固体氧化物燃料电池(SOFC)得到了蓬勃发展,其中美国西屋电气公司成功研发了功率为 1kW 的固体氧化物燃料电池(SOFC),该电池运行时间持续了 7000 小时并且性能基本无改变,让人们感受到了固体氧化物燃料电池(SOFC)的可靠性。中国科学院上海硅酸盐研究所是我国最早开展固体氧化物燃料电池(SOFC)研究的机构。从 20 世纪 90 年代到现在,固体氧化物燃料电池(SOFC)研究获得了快速的发展,与人们生活紧紧联系在了一起^[18-20]。

1.3 固体氧化物燃料电池(SOFC)关键组件及材料

固体氧化物燃料电池(SOFC)的关键组件包括:阴极、电解质、阳极以及连接体材料等。每种组件的材料要在晶体结构、化学性质等方面具有稳定性,而且

还要求这几种组件材料相互之间匹配、相容^[21]。

1.3.1 阴极

SOFC 阴极也称为空气电极，主要是为氧化剂的电化学还原提供场所，使得氧分子变为氧离子^[22-23]。高性能的阴极材料需要具备良好的化学稳定性、热稳定性、较好的电导率、较好的耐高温腐蚀性、适宜的孔隙率和较高的催化活性等。实验证明一些金属元素如 Cr 会腐蚀阴极，要避免使用该类材料^[24]。

过去，SOFC 阴极材料通常为 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)，LSM 作为电子导体与 YSZ 电解质材料之间有良好的化学相容性，较好化学稳定性及较高电导率。但是，因为 LSM 几乎是一个纯电子导体，在反应温度降低时，LSM 极化电阻会较快增大，降低反应效率^[25-27]。

研究学者在大量实验后发现，混合电子-离子传导基阴极材料在 SOFC 中表现出优异性能。Xi 等^[28]采用 SrCO_3 、 La_2O_3 、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 合成了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF)这一混合电子-离子传导基阴极材料。扫描电子显微镜(SEM)显示 950°C 烧结后的 LSCF 颗粒排成均匀多孔结构。这种微观结构特征有望增加发生电化学反应的三相边界(TPB)的长度，从而改善电化学性能。LSCF 阴极的极化电阻在 800 和 750°C 仅为 0.32 和 $0.75 \Omega\cdot\text{cm}^2$ ，使用 LSCF 作为阴极的燃料电池最大功率密度在 800 和 750°C 分别达到 337 和 $210 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，这表明 LSCF 非常适用于 SOFC。但是由于单相阴极 LSCF 含 Co，使得其在实验过程中热膨胀系数提高，造成阴极和电解质结合变差，在反应进程中性能逐步下降。

最近，大量学者在研究单相阴极时探索了无钴阴极，取得了一定进展。Javed 等^[29]合成了 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Zn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (LSZF)，扫描电子显微镜(SEM)观察到 LSZF 颗粒均匀分布，在电解质表面上形成良好的多孔特征。这种多孔微结构有助于氧离子和电子从阳极到阴极的扩散路径，使得电化学性能优异。LSZF 表现出优异的电化学活性，达到了高电导率($13.63 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$)，超低电阻率($0.69 \Omega\cdot\text{cm}^2$)，低活化能(0.117 eV)。实验结果表明，该材料是一种很有前途的阴极材料。Tang 等^[30]制备了纳米纤维结构的 $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO)和 $\text{LaNi}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ (LNF)阴极。SEM 观察发现，LNO 和 LNF 纳米纤维前体都保持连续的纤维结构，前驱体表面光滑，直径保持在 $150\text{-}300$ 纳米之间。燃料电池在 700°C 时的开路电压分别为 0.97 、 0.968

伏，最大功率密度分别为 508、551 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，高于许多含钴阴极在相同测试条件下的值。

虽然单相阴极取得了极大突破，但是最新的研究发现复合阴极具有更好的性能。Cui 等^[31]用 $\text{Ca}_x\text{Y}_{1-x}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 和 $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 制备出复合阴极 CYFC-BZCY。观察发现，复合阴极呈现多孔结构，颗粒彼此结合良好。复合阴极的厚度为 15-20 微米，具有较低电子吸收系数，在 750°C 时功率密度达到 $798 \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。Joh 等^[32]用溶胶-凝胶法成功将 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)与 $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$ (GDC)制备复合阴极 LSCF-GDC。SEM 显示 900°C 煅烧后的 LSCF-GDC 粉末尺寸为 56 纳米。当这种纳米复合阴极用于 SOFC 时，在 750°C 时的最大功率密度为 $1.2 \text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ，与其他报道的具有类似结构的固体氧化物燃料电池相比，其性能提高了 37%。此外，经过测试的 SOFC 显示出高达 500 小时的优异长期稳定性。这些结果表明，LSCF-GDC 纳米复合材料作为 SOFC 阴极是非常可行的。据此，可以看出复合阴极是更好的，更适合于 SOFC 的阴极材料。

1.3.2 阳极

阳极是 SOFC 的重要组成部分，阳极也称作燃料电极，是燃料气体发生氧化还原反应的场所^[33-35]。阳极材料需要符合以下特点：在还原气氛下保持良好的稳定性；对于参与反应的燃料气体有良好的电催化活性；拥有良好的孔隙率、良好的离子和电子传导性；拥有价格优势，使反应成本合适^[36-38]。

在 SOFC 中，Ni 基阳极材料是使用最广泛的阳极材料。Hua 等^[39]采用溶液浸渍法制备了氧化镍基阳极。由实验看出，由于温度升高提高了阳极活性，降低了极化电阻值。当温度从 700 升高到 800°C 时，含 20 wt%氧化镍阳极的电阻值从 3.91 降低到 $1.79 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。含 40 wt%氧化镍阳极的电阻值最小值，在 700，750， 800°C 分别是 1.40，0.71， $0.60 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。与常规阳极相比，NiO 浸渍阳极的电化学性能通过将 NiO 负载量增加到 40 wt%而得到增强，同时具有最小的极化电阻。然而浸渍法制备的氧化镍基阳极，存在一个负载氧化镍的极限水平。为了提高阳极活性，研究学者不断对单一氧化镍阳极进行改进。Ishihara 等^[40]通过浸渍法用 NiO 和 Fe_3O_4 合成了镍-铁双金属阳极。铁的加入大大降低了镍阳极的表观活化能，从而提高了镍反应位点的活性。采用镍铁双金属作为阳极，在降低温度的情

况下, 阳极的过电位可以被抑制在一个很小的值。扫描电镜表明还原前镍-铁基阳极是完全致密的。还原后, 由于 NiO 和 Fe₂O₃ 颗粒通过还原而体积收缩, 致密的 NiO-Fe₂O₃ 基底变成多孔的。用阿基米德法估计还原后的基底孔隙率为 13.6%。Xie 等^[41]用甘氨酸-硝酸盐技术合成了 Fe_xCo_{0.5-x}Ni_{0.5} 三金属阳极, 扫描电镜表明孔隙率在空间上是均匀的。在 600 °C 时, 最大功率密度达到 750 mW·cm⁻², 界面极化电阻为 0.11 Ω·cm²。可以看出 Fe_xCo_{0.5-x}Ni_{0.5} 三金属阳极, 更适合于阳极材料。

Ni 基阳极材料性能良好, 然而长时间处于高温环境中时, 高体积含量的 Ni 基电极会出现碳沉积的现象。为了避免碳沉积, 人们开始关注 CeO₂ 基阳极材料。掺杂的 CeO₂ 基阳极材料表现出高离子导电性和与电极材料的显著化学相容性。Gong 等^[42]用 Ce、Zr、Ba、Sr 和 Ni 制备了 Ni-Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.1}O_{3-δ} 阳极材料。XRD 图谱看出, 1000 °C 煅烧 3 小时的 Ni-Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.1}O_{3-δ} 阳极材料没有检测到杂质衍射峰。电池的横截面形貌的扫描电镜图像可以看出, 电解质膜与电极紧密结合, 电解质和电极具有良好的相容性。在 650、600、550 和 500 °C 下, 在 1150 °C 烧结的 Ni-Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.1}O_{3-δ} 阳极支撑的电池开路电压分别高达 1.043、1.056、1.072 和 1.082 V, 非常接近理论值。650 °C 时, 电池的最大功率密度为 677 mW·cm⁻², 欧姆电阻为 0.223 Ω·cm², 极化电阻为 0.516 Ω·cm²。优异的电化学性能表明, Ni-Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ce_{0.7}Zr_{0.1}O_{3-δ} 阳极是固体氧化物燃料电池的理想电极。

近年来, 学者们还研究钙钛矿材料用作阳极材料。Wan 等^[43]合成了 La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}(LSCM) 阳极材料。LSCM 在 800 °C(H₂O) 时最大功率密度为 175 mW·cm⁻², 在 850 °C(CH₄) 时为 250 mW·cm⁻²。可以看出, La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ}(LSCM) 阳极材料性能良好。Zhang 等^[44]合成了双钙钛矿 A₂FeMoO_{6-δ}(A=Ca, Sr, Ba) 阳极材料。1100 °C 下烧结 10 小时的样品 X 衍射图看出, A₂FeMoO_{6-δ}(A=Ca, Sr, Ba) 化合物分别采用单斜晶系、四方晶系和立方晶系结构, 呈单相双钙钛矿结构结晶, 没有观察到杂质相。其中 Sr₂FeMoO_{6-δ} 的拉曼光谱由 770、620、440、390、290 和 210 cm⁻¹ 处的衍射峰组成。扫描电镜(SEM) 观察发现所有样品都呈现为均匀颗粒分布。在室温下, Fe²⁺-Mo⁶⁺ 和 Fe³⁺-Mo⁵⁺ 构型共存于 A₂FeMoO_{6-δ} 中, Fe²⁺-Mo⁶⁺ 和 Fe³⁺-Mo⁵⁺ 的简并和杂化导致窄带的形成, 这是这些氧化物的金属导电行为的原因。可见, 钙钛矿型阳极材料具有高导电性、良好

的热稳定性和热相容性等优异的电化学性能,因此可被用于固体氧化物燃料电池的阳极材料。

1.3.3 连接体材料

连接体材料是固体氧化物燃料电池(SOFC)的关键部件,与其它部分密切相关^[45]。连接体材料在提供气体通道、单元电池的连接、收集电流和分离反应气体等方面起着重要作用。连接体材料需要具备如下优点:电子电导率较高,离子电导率较低,在高温下稳定性好,与其它组件相匹配,制造容易,成本较低^[46-47]。

由于现在固体氧化物燃料电池工作温度大多在一个中等范围(600-800 °C),金属连接体材料成为替代传统 LaCrO₃ 基陶瓷材料连接体的优选材料^[48]。Cr₂O₃ 形成合金在 SOFC 工作温度下表现出良好的抗氧化性,形成保护性 Cr₂O₃ 层,有效防止合金进一步氧化。此外,氧化铬在 SOFC 工作情况下电导率表现良好。在所有含铬合金中,铁素体不锈钢(FSS)因其具有价格优势及与其他 SOFC 组件的热膨胀系数(CTE)匹配而备受关注^[49-50],成为 SOFC 连接体材料较优候选者。

1.3.4 密封材料

密封材料是固体氧化物燃料电池重要组成部分,用于分离阳极和阴极气体。密封材料必须是气密的,需要有足够的粘合强度,在不同的高温环境中稳定,在化学上与其他电池组件兼容,并能抵抗热应力^[51-54]。密封材料一般选择玻璃、玻璃陶瓷材料。玻璃和微晶玻璃具有很好的抗氧化性和抗还原性,尤其是能够满足大多数固体氧化物燃料电池(SOFC)特定要求^[55],玻璃密封材料主要为硅酸盐、硼酸盐、磷酸盐为基础的玻璃体系^[56]。玻璃陶瓷材料通常较便宜,而且通常表现出较好的润湿性。玻璃陶瓷密封材料具有电绝缘性,不会影响反应进行。玻璃陶瓷密封材料的热膨胀系数(CTE)可以设计成与相邻 SOFC 组件相匹配,从而将热诱导应力降至最低^[57]。一般来说,玻璃和部分结晶的微晶玻璃具有这样的转变温度,高于该温度,材料将从脆性转变为韧性行为。在连接过程中,玻璃可能部分或完全结晶。结晶是有利的,因为产生的材料通常比最初的玻璃机械强度高。玻璃-陶瓷密封材料具有较高的机械性能,并且可以使用广泛存在的化学物质来控制

制粘度和热膨胀系数(CTE)等物理特性^[58]。因此,玻璃-陶瓷密封材料是很好的密封材料。

1.4 电解质材料

电解质在固体氧化物燃料电池(SOFC)中起着非常重要的作用。它能使氧离子或质子在阳极与阴极间传递,又能隔离燃料气体和氧化气体,是 SOFC 核心组件之一。

1.4.1 质子导体基电解质

1981 年, Iwahara 等报道了钙钛矿结构铈酸盐具有质子导电性后,简单 ABO_3 型(A 代表+2 价阴离子,如 Ba^{2+} , Sr^{2+} 等, B 代表+4 价阴离子,如 Ce^{4+} , Ti^{4+} 等)高温质子导体,受到极大关注^[59-62]。

1.4.1.1 $BaCeO_3$ 基质子导体电解质

1988 年, Iwahara^[63]等发现稀土离子掺杂的 $BaCeO_3$ 在高温或含氢气氛下具有质子电导率。掺杂的 $BaCeO_3$ 质子导体具有非常高的电导率,但是其在高浓度 CO_2 和 H_2O 下不稳定, CO_2 很容易与 $BaCeO_3$ 发生反应生成 $BaCO_3$ 。据文献报道, Zr 的掺杂能获得稳定的 $BaCeO_3$ 材料^[64]。Sailaja 等^[65]采用柠檬酸盐-乙二胺四乙酸络合溶胶-凝胶法,在 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 下制备 $BaCeO_3$ 和 $BaCe_{0.7}Zr_{0.3}O_3$ 。X 射线衍射分析表明当 Zr 掺杂时,微晶尺寸略有下降,衍射峰向更高的角度移动。 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的粉末平均晶粒尺寸从 $1.33\text{ }\mu\text{m}$ 略微减少到 $1.25\text{ }\mu\text{m}$,获得的致密陶瓷材料相对密度达到理论密度的 79%。 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $BaCeO_3$ 和 $BaCe_{0.7}Zr_{0.3}O_3$ 的离子电导率分别为 $1.92\times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $1.35\times 10^{-6}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$,活化能分别为 1.21 eV 和 1.34 eV ,说明在 $BaCeO_3$ 中掺杂 Zr 其化学稳定性得到一定提高,并保持较好的质子电导率。

根据文献报道, Zr 和 Sr 双掺杂能进一步改善 $BaCeO_3$ 材料的性能。Mumtaz 等^[66]用溶胶-凝胶法合成了 $Ba_{1-x}Sr_xCe_{1-y}Zr_yO_{3-\delta}$ 电解质,其中 $x=0.2, 0.3$; $y=0.2, 0.3$ 。两个制备的样品分别命名为 BSCZ1 和 BSCZ2, $x=y=0.2$ 或者 $x=y=0.3$ 。将凝胶初步分解后,于 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 8 小时,分别用 XRD 和 SEM 进行结构分析和表面形貌研究。SEM 发现 BSCZ1 和 BSCZ2 电解质材料的粒径分别为 25 nm 和 28 nm 。在 $450\text{-}650\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内测量材料的电导率,其随温度升高而增加。质子电导率与

Sr 含量有关, 其中 Sr=0.3 时电导率增加, 进一步增加会降低电导率^[67-68]。650°C, BSCZ1 和 BSCZ2 的电导率分别为 $7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $8 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 这一电导率可以与在相同温度下不同金属如 Sc($0.0027 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), In($0.005 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), Sm($0.0069 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), Gd($0.0082 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), Sr($0.009 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 掺杂的 Ba(Ce, Zr)O₃ 比肩^[69-70]。BSCZ1 和 BSCZ2 的活化能分别为 0.10 eV 和 0.11 eV, 表现出良好的催化活性。650 °C, BSCZ1 和 BSCZ2 最大功率密度分别为 $175 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 和 $220 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。因此, Zr、Sr 双掺杂 BaCeO₃ 材料拥有较高的导电、催化性能以及良好的功率密度, 非常适用于固体氧化物燃料电池中的电解质。

1.4.1.2 SrCeO₃ 基质子导体电解质

1981 年, Iwahara 等首先发现了 SrCeO₃ 基质子导体, 使其受到了广泛关注^[71-73]。Sahu 等^[74]分别采用柠檬酸-硝酸盐凝胶燃烧法和固相法合成了 SrCeO₃ 基质子导体电解质。XRD 图谱显示, 由于 SrO 与空气中存在的 CO₂ 反应, 观察到了 SrCO₃ 峰。氧化铈的峰值强度降低, 氧化锶的峰值强度增加。可见, 纯 SrCeO₃ 基质子导体电解质性能不稳定。

据研究发现, Zr 的掺杂能获得稳定的 SrCeO₃ 基质子导体。Hsu 等^[75]用固相法制备了 SrCe_{1-x}Zr_xO_{3-δ} ($0.0 \leq x \leq 0.5$)。XRD 图谱显示, 烧结温度 1500 °C 时, 所有样品均为单相钙钛矿型正交结构, 随着锆掺杂量的增加, 衍射峰向更高的角度移动。收缩率随锆掺杂量的增加而减小, 组成为 SrCe_{0.6}Zr_{0.4}O_{3-δ} 材料的收缩率最小。SrCe_{0.6}Zr_{0.4}O_{3-δ} 在 1500 °C 烧结 2 h、4 h、8 h 后, 收缩率分别为 4.82%、5.98% 和 9.55%。当烧结温度提高到 1600 °C 时, SrCe_{0.6}Zr_{0.4}O_{3-δ} 收缩率约为 15%。SrCe_{0.6}Zr_{0.4}O_{3-δ} 在 1500°C 烧结 2 h、4 h、8 h 后颗粒的孔隙率分别为 27.53%、26.80% 和 19.71%。当烧结温度提高到 1600 °C 时, SrCe_{0.6}Zr_{0.4}O_{3-δ} 变得非常致密。

单掺杂的 SrCeO₃ 基质子导体性能较好, 研究发现 Zr、Y 双掺杂能进一步改善 SrCeO₃ 材料的性能。Okuyama 等^[76]以碳酸锶、氧化铈、氧化锆和氧化钇为原料, 采用高温固相反应法, 将粉末混合均匀, 在空气中于 1600 °C 煅烧 10 小时制备出 SrCe_{0.9-x}Zr_xYO_{3-δ} ($x=0.0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9$), 所得样品的致密度超过 98%。研究发现, 电导率和质子浓度在 $x = 0.5$ 时最大。

Mahadik 等^[77]以 Sr(NO₃)₂、Ce(NO₃)₃·6H₂O、Zr(NO₃)₂ 和 Y(NO₃)₃·3H₂O 为起

始原料,采用溶胶凝胶法合成了 $\text{SrCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCZY, $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) 样品。不同 x 含量的 $\text{SrCe}_{0.8-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCZY)分别标记为 SCY ($x = 0.0$)、SCZ2Y ($x = 0.2$)、SCZ4Y ($x = 0.4$)、SCZ6Y ($x = 0.6$)和 SZ8Y ($x = 0.8$)。XRD 显示,在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 12 小时后, SCY 衍射峰与报道的铈酸锶一致, SCZY 等也没有任何杂质峰的形成,证实了 SCZY 样品是固溶体。拉曼光谱结果表明, SCY 和 SCZ2Y 显示正交空间群,而 SCZ4Y、SCZ6Y 和 SZ8Y 显示立方空间群。扫描电镜发现样品非常致密, SCY 样品显示出更大的颗粒,从 SCY 到 SZ8Y 的晶粒尺寸减小,增加 Zr 增加了材料的化学稳定性。SCZY 样品的能谱图显示锶、铈、锆和钇的元素分布均匀,没有其它元素杂质。结果表明双掺杂的 SrCeO_3 基质离子导体电解质性能优异。

1.4.2 氧离子导体基电解质

目前主要应用的氧离子导体为萤石结构的 ZrO_2 基、 CeO_2 基和钙钛矿结构的 LaGaO_3 基等电解质材料^[78-80]。

1.4.2.1 ZrO_2 基氧离子导体

萤石结构的稳定 ZrO_2 基材料是研究较多的氧离子导体^[81-82],其中氧化钇稳定氧化锆(YSZ)材料受到广泛关注。Bueta 等^[83]采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法,将化学计量比的 Y_2O_3 和 ZrO_2 分别在硝酸中溶解混合。向硝酸盐溶液中加入甘氨酸,加热直至燃烧,然后将所得的粉末在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 6 小时,得到氧化钇稳定氧化锆(YSZ)材料。XRD 结果表明, 1100 、 1300 和 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后, YSZ 的衍射峰为氧化锆的立方相。扫描电镜表明样品呈现多孔形态。 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的样品,开孔率分别为 49.1% 、 30.3% 和 29.0% 。 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结的样品, $700\text{ }^\circ\text{C}$ 下相应总电导率分别为 $9.87 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $5.26 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 、 $4.02 \times 10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 计算出的活化能分别为 0.1722 eV 、 0.3555 eV 和 0.3768 eV 。

为了降低烧结温度,提高样品致密性, Kravchyk 等^[84]在氧化钇稳定氧化锆(YSZ)中加入少量氧化铁($3\text{mol}\%$),制备了 $(\text{ZrO}_2)_{0.90}\text{-(Y}_2\text{O}_3)_{0.07}\text{-(Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ 样品。对其进行 XRD 研究发现,在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结后,样品在空气中放置三月后相组成没有变化,非常稳定,原因主要为氧化钇偏析到晶界的量减少,降低了亲水性。扫

描电镜和能谱分析,证实了少量氧化铁导致氧化钇的偏析减少,观察到样品结构紧密。在 600 °C 时, $(\text{ZrO}_2)_{0.90}\text{-(Y}_2\text{O}_3)_{0.07}\text{-(Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ 相较 YSZ 电导率没有增加,说明少量氧化铁(3 mol%)的加入不影响电导率,但增加了 YSZ 的稳定,减少了老化及降低了烧结温度。结果可以看出 $(\text{ZrO}_2)_{0.90}\text{-(Y}_2\text{O}_3)_{0.07}\text{-(Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ 相比 YSZ 增加了氧空位的数量,防止了粉末在环境空气中的老化,降低了烧结温度,限制了晶粒的生长。

Gou 等^[85]用流延法将 Sc_2O_3 和 ZrO_2 进行反应制备了氧化钪稳定氧化锆(ScSZ)。扫描电镜观察 ScSZ 电解质横截面表明样品完全烧结,没有孔洞。由阻抗谱看出,从 600 °C 到 850 °C 只显示出一个半圆,对应于晶粒和晶界电导率的曲线叠加,低频电弧逐渐转移到高频区域,表明界面电阻减小。ScSZ 样品在 650 °C、700 °C、750 °C 和 800 °C 的最大功率密度分别为 133、188、277 和 368 $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可以看出氧化钪稳定氧化锆(ScSZ)性能良好,适合于电解质材料,然而 Sc 的价格昂贵,使其作为电解质受到了影响。由此可见 ZrO_2 基电解质优点明显,然而其烧结温度偏高,电导率偏低,且只适合高温(高于 800 °C)时使用。过高的温度影响了燃料电池体系,造成电池组件之间的热失配、电池组件之间的化学不稳定性等。

1.4.2.2 LaGaO_3 基氧离子导体

研究发现 LaGaO_3 基钙钛矿型氧化物具有极高的氧离子电导率,特别是镧在宽氧分压范围内稳定地表现出高的氧离子电导率。用 LaGaO_3 基氧化物作为固体氧化物燃料电池的电解质,有望降低 SOFC 的工作温度^[86-88]。Morales 等^[89]用 Sr 和 Mg 掺杂 LaGaO_3 制备了 $\text{La}_{0.90}\text{Sr}_{0.10}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM1020)样品。由 XRD 显示,对于 LSGM1020 样品,在 1350 °C 和 1400 °C 的烧结温度下观察到单一钙钛矿相。检测到痕量的 LaSrGaO_4 和 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 次级相。由扫描电子显微镜(SEM)观察,LSGM1020 表面有细孔,主要为 LaSrGaO_4 和 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 杂质引起。在 1350 °C 到 1400 °C 之间烧结的样品的相对密度从 91.5%到 95.2%变化,平均晶粒尺寸增加。在 1350 °C 烧结的 LSGM1020 样品总电导率达到 $0.166 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。此外,通过在室温下测量 LSGM1020 样品的性能,发现,LSGM1020 样品可以在 500-600 °C 温度范围内工作。

可见 LaGaO_3 基氧化物性能较好, 然而应用中 LaGaO_3 基氧化物的性能还能改进。Yoo 等^[90]用 $\text{La}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 、 $\text{SrCO}_3(99.9\%)$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3(99.99\%)$ 、 $\text{MgO}(99.9\%)$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3(99.9\%)$, 制备了 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品。由 XRD 显示, 随着铁含量的增加, 平面的峰值向更高点增加。这表明一些具有 6 倍配位的 Mg^{2+} 离子被更小的 Fe^{3+} 离子取代。观察到, 鉴定为镱镓和镧镓的二级相的衍射峰。在 2mol% 铁掺杂的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品中, 二次相的峰强度明显降低, 特别是对应 $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ 的峰几乎没有被检测到。对于 4mol% 铁掺杂的样品, 所有二次相的峰都消失了。在 800 °C 时, 4 mol% 铁掺杂的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品最大电导率为 $0.17 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。然而, 当铁过量掺杂到 8 mol% 时会导致相不稳定和离子传导损失。实验发现, 4 mol% 铁掺杂的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品具有高对称性, 且在 700 °C 的温度下没有检测到相变。4 mol% 的铁掺杂, 除了增强相稳定性之外, 还可导致氧空位浓度的降低。因此, 4 mol% 铁掺杂的 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ 样品有望成为适用于中温 SOFC 的电解质。

为了获得更好的 LaGaO_3 基氧化物, Ishihara 等^[91]用离子阻挡法, 用 La_2O_3 、 Ga_2O_3 、 MgO 、 SrCO_3 和 CoO 制备出 Sr、Mg、Co 掺杂 LaGaO_3 基氧化物 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 。由扫描电子显微镜(SEM)观察, 表面分布不均匀, 有明显的小颗粒。XRD 显示, 在 1500 °C 烧结的样品, 既没有观察到二次相位峰, 也没有观察到衍射角的偏移。实验观察到, 该样品开路电压为 0.6 V, 远低于理论值(1.15 V)。在 800 °C、600 °C、500 °C 电池的最大功率密度分别高达 $1.27 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、 $0.21 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $0.12 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。掺杂少量的钴到镧镓钙钛矿氧化物的镓位置, 氧化物的离子电导率可以提高。然而, 部分电子传导变得显著, 导致电解质效率降低。

相较 ZrO_2 基电解质, LaGaO_3 基电解质结构更稳定, 性能更优, 且能在中温 (600-800 °C) 较好工作。然而, LaGaO_3 基电解质合成时较难形成单相, 往往有二次相等杂相。

1.4.2.3 CeO_2 基氧离子导体电解质

为了避免电解质在高温时使用, 研究者将目光对准了 CeO_2 基氧离子导体电解质。然而, 纯的 CeO_2 材料, 在还原气氛下 Ce^{4+} 会变为 Ce^{3+} , 导致离子电导率

低,不适用于电解质材料^[92-94]。碱土金属和稀土金属掺杂的二氧化铈基电解质成功解决了这问题,其拥有较高的离子电导率,较低的活化能,是中温固体氧化物燃料电池前景很好的电解质^[95-96]。Bhabu 等^[97]用 Sm^{3+} 单掺杂 CeO_2 , 通过溶胶-凝胶法,制备出了 $(\text{CeO}_2)_{0.96}\text{Sm}_{0.04}$ 样品。由 XRD 显示,图谱的峰相当宽,这表明产物的微晶尺寸较小。在氧化铈中引入钐会导致氧化铈峰的微小移动,这种移动表明铈晶格中含有钐离子。在合成的 $(\text{CeO}_2)_{0.96}\text{Sm}_{0.04}$ 样品衍射图中没有发现与杂质相关的其它特征峰。由扫描电子显微镜(SEM)观察,发现了珊瑚岩石结构的清晰颗粒,具有轻微的团聚及包含着的孔隙。该形态清楚地表明,多孔结构上较窄的颗粒分布和紧密堆积的颗粒表面形态有利于有效的电荷载体分离。实验发现, $(\text{CeO}_2)_{0.96}\text{Sm}_{0.04}$ 样品在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时离子电导率为 $0.17 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 活化能为 0.96 eV 。Arabaci 等^[98]用纤维素模板法(CT)制备了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 样品。由 XRD 观察到纯氧化铈的 X 光衍射光谱,没有检测到其他峰。证明 Sm_2O_3 完全分布在氧化铈晶格中,形成立方氧化铈结构的固溶体。由扫描电子显微镜(SEM)观察,样品的表面非常致密,几乎看不到空隙。实验发现, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 样品在 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 时离子电导率为 $3 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 活化能为 0.79 eV 。

可以看出, Sm^{3+} 单掺杂 CeO_2 样品效果较好,较适合于电解质材料。然而,研究发现双掺杂 CeO_2 样品,性能更优,效果更好,更适合于电解质材料。Ali 等^[99]用 Ca^{2+} 、 Sm^{3+} 双掺杂 CeO_2 。通过共沉淀法,制备出了 $\text{Ca}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (CSDC) 样品。发现样品的测量密度为其理论密度的 95%。二氧化铈的双掺杂导致二氧化铈密度的增加。由扫描电子显微镜(SEM)观察,样品呈现均匀颗粒且紧密堆积。实验发现, $\text{Ca}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (CSDC) 样品在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,离子电导率为 $0.124 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 活化能为 0.48 eV , 最大功率密度为 $0.63 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。Arabaci 等^[100]用硝酸铈 $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 硝酸钐 $(\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, 和硝酸镨 $(\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 为起始原料,采用柠檬酸-硝酸盐法合成了 $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.08}\text{Pr}_{0.12}\text{O}_{2-\delta}$ 的样品。由 XRD 显示,只发现了氧化铈相的峰,未观察到第二相,样品呈现立方萤石型晶体结构。由扫描电子显微镜(SEM)观察,样品具有致密的结构和规则的晶粒尺寸。结果表明 $\text{Ce}_{0.80}\text{Sm}_{0.08}\text{Pr}_{0.12}\text{O}_{2-\delta}$ 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时,离子电导率为 $2.39 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 活化能为 0.64 eV 。

以上文献结果表明双掺杂的 CeO_2 基电解质效果良好。为了提高用于中温固

体氧化物燃料电池的掺钐氧化铈(SDC)电解质的离子电导率, Tian 等^[101]在掺钐氧化铈(SDC)中加入了 CuO, 通过甘氨酸-硝酸盐法制备了 SDC-0.5CuO。由 XRD 显示, SDC-0.5CuO 样品显示了具有良好结晶度的二氧化铈立方萤石相, 在 SDC-0.5CuO 样品的光谱中, 没有识别出第二相(氧化铜或含铜材料)。由扫描电子显微镜(SEM)观察, 电解质非常致密, 相对密度达到 97%。实验表明, 添加适量的氧化铜显著降低了 SDC 晶界电阻, 提高了离子电导率。SDC-0.5CuO 在 800 °C 时离子电导率达到了 $0.89 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 且最大输出功率达到了 $0.38 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。可以看出, SDC-0.5CuO 是用于中温固体氧化物燃料电池的有发展前景的电解质材料。

1.4.3 CeO₂ 基复合电解质

掺杂的二氧化铈, 由于其高离子电导率, 已经被广泛研究作为低温陶瓷燃料电池中的电解质。然而, 掺杂的二氧化铈在还原气氛下具有一些电子传导, 导致功率损失。最近, 研究发现二氧化铈-无机盐复合电解质材料改善了掺杂的二氧化铈电解质性能。各种无机盐的引入可以有效地抑制电子传导, 提高材料的离子导电性和稳定性, 从而在低温下获得优异的性能^[102-105]。

Xia 等^[106]用草酸盐共沉淀法制备了 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}(SDC)粉末, 再和摩尔比为 1:1 的 Li₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 充分混合形成二元共晶盐。共晶盐和 SDC 以 3:7 的重量比混合, 制备出 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-Li₂CO₃-Na₂CO₃ 复合电解质。由 XRD 观察, 复合电解质呈现立方萤石相的特征。由扫描电子显微镜(SEM)观察, 复合电解质界面清晰, 可以清楚地观察到连续的界面, 具有棒状 SDC 粒子, 表现出较好的性能。具有中等的微晶尺寸和表面积, 有利于离子导电形成连续的界面和双相。实验发现 Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}-Li₂CO₃-Na₂CO₃ 复合电解质, 在 650 °C 时最大功率密度为 $1.7 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$, 离子电导率为 $0.13 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。在 650、600、550、500 和 450 °C 时, 开路电压(OCV)分别为 1.13、1.10、1.10、1.07 和 1.06 伏。Rajesh 等^[107]通过简单的化学柠檬酸盐方法制备出了掺铕氧化铈(Ce_{0.9}Eu_{0.1}O_{2-δ})(EDC)和(Li,Na)₂CO₃(LNC)重量比为 7 比 3 的 Ce_{0.9}Eu_{0.1}O_{2-δ}-(Li,Na)₂CO₃(EDC/LNC)样品。由 XRD 观察, 掺杂的二氧化铈相形成了立方萤石结构, 还显示了碳酸盐共晶成分的典型峰值。没有显示碳酸盐和 EDC 相之间的任何明显的反应产物。由拉曼光谱看出, 在 465 cm^{-1}

可以清楚地看到对应于立方萤石相对称的振动模式,掺杂氧化铈的拉曼活性模式向低频侧移动。由扫描电子显微镜(SEM)观察,样品呈现颗粒紧密的块状结构,颗粒随机分布在整个碳酸盐相中,氧化物颗粒被连续的碳酸盐相覆盖。实验观察到, $Ce_{0.9}Eu_{0.1}O_{2-\delta}-(Li,Na)_2CO_3$ (EDC/LNC)样品在 600 °C时,离子电导率达到了 $0.27 S\cdot cm^{-1}$ 。

Huang 等^[108]用草酸盐共沉淀法,由 $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC)和 $(Li,K)_2CO_3$ 制备了 SDC- $(Li,K)_2CO_3$ 样品。由 XRD 观察,复合样品仅存在 SDC 相,并且没有发现相应的结晶盐峰,表明盐在彻底研磨和热处理后处于无定形状态。实验发现,SDC- $(Li,K)_2CO_3$ 样品在 600 °C时,最大功率密度为 $0.55 W\cdot cm^{-2}$,活化能达到了 0.32 eV,离子电导率为 $0.067 S\cdot cm^{-1}$ 。

Zhang 等^[109]采用甘氨酸-硝酸盐法合成了共掺杂 $Ce_{0.8}Gd_{0.05}Y_{0.15}O_{1.9}$ (GYDC),并将其作为复合电解质的固体载体基质,然后和 52 mol% Li_2CO_3 , 48 mol% Na_2CO_3 , 制备出了 GYDC- Li_2CO_3 - Na_2CO_3 复合样品。由 XRD 观察,复合样品呈现单相立方结构,没有观察到 Li_2CO_3 或 Na_2CO_3 的峰,表明碳酸盐在复合材料中处于无定形状态。由扫描电子显微镜(SEM)观察,表面紧密有较小空隙,横截面粗糙空隙较多。表明,虽然复合电解质在其制造过程中可以被压制成相对致密的层,但由于烧结温度低(600 °C),它不能完全致密。GYDC 可被视为复合电解质中的基质,当温度达到碳酸盐的熔点时,熔融碳酸盐将填充 GYDC 基底中的空隙,形成相对致密的复合电解质。当温度降低到熔点以下时,碳酸盐相将开始凝结,此时电解质微观结构的变化会导致电解质存在小闭孔。实验发现,在 500 °C 时,开路电压(OCV)为 0.95 V,离子电导率为 $0.18 S\cdot cm^{-1}$,最大功率密度为 $79 mW\cdot cm^{-2}$ 。

1.5 本文研究目的与内容

传统的 SOFC 系统使用氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)作为电解质,其转换效率高,但是需要在高温下运行。高温会导致一些问题,如部件之间的界面反应,机械和热降解,热膨胀不匹配以及材料成本高等。 CeO_2 基电解质在中低温(500-800 °C)具有高氧离子电导率,被认为是中低温区理想的 SOFC 电解质材料。单掺杂 CeO_2 基电解质,性能较好,但是 CeO_2 中的 Ce^{4+} 在燃料电池环境中会被

还原成 Ce^{3+} 。双掺杂可以有效抑制电子传导，提高离子电导率，然而由于掺杂浓度的限制，最大化离子电导率仍然比较困难。研究学者将目光对准到了 CeO_2 基复合电解质，其性能更好，结构更优，拥有更高的离子电导率。本研究的主要内容如下：

为了研究双掺杂复合电解质的性能，制备出来单一电解质 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\delta}$ 和添加烧结助剂的电解质 $Ce_{0.8}Gd_{0.1}Yb_{0.1}O_{2-\alpha}-CuO$ 。通过 XRD 来研究晶相，使用扫描电子显微镜来观察电解质形貌，由电导率、氢氧分压、氢浓差、最大输出功率来研究电解质的性能。

为了得到更好的电解质材料，通过溶胶-凝胶法合成了 Gd^{3+} 和 Yb^{3+} 共掺杂的 CeO_2 电解质材料，然后与硫酸盐复合制备出 $Ce_{0.8}Yb_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-\alpha}-LiSO_4-K_2SO_4$ 复合电解质。通过扫描电子显微镜来研究复合电解质的形貌，使用 XRD 来分析晶相结构，观察电导率的变化来研究其性能，通过研究最大输出功率来分析复合电解质的放电性能。

为了比较不同元素双掺杂复合电解质的性能。我们使用 Er 和 Gd 元素为掺杂离子双掺杂 CeO_2 基电解质，用微乳液法合成了 $Ce_{0.8}Er_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-\alpha}$ 单一电解质，并由其与 $K_2SO_4-Li_2SO_4$ 制备出了复合电解质 $Ce_{0.8}Er_{0.1}Gd_{0.1}O_{2-\alpha}-K_2SO_4-Li_2SO_4$ 。通过 XRD 来观察复合电解质的相结构，观察是否有杂相，通过拉曼分析来研究电解质峰型，通过观察电导率来分析加入硫酸盐后复合电解质与单一电解质相比性能变化，通过交流阻抗谱分析复合电解质与单一电解质比较导电性能改变情况，通过燃料电池性能测试研究复合电解质与单一电解质放电性能。

第 2 章 实验原料与方法

2.1 实验试剂

表 2-1. 化学试剂及原料

Table 2-1. Chemical reagents and raw materials.

试剂名称	规格	产地
硝酸铈铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氧化镱 Yb_2O_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
氧化铒 Er_2O_3	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司
氧化钆 Gd_2O_3	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
浓硝酸 HNO_3	浓度 65%	上海博河精细化工有限公司
无水乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
银浆	140815	上海新卢伊电子材料有限公司
氨水 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	分析纯	西陇化工股份有限公司
氧化铈 CeO_2	分析纯	天津市光复精细化工研究所

2.2 实验仪器

表 2-2. 实验仪器及设备

Table 2-2. Experimental instruments and equipment.

名称	型号或规格	供应厂家
加热炉	FD-2, 220V, 1KW	浙江嘉兴风桥电热器厂
真空干燥箱	DZF-6020	上海一恒科学仪器有限公司
分析天平	FC104	上海精密科学仪器有限公司
马弗炉	0-1600°C	郑州鑫涵仪器设备有限公司
转子流量计	100ml/min	天津转自流量计厂
球磨机	ND604L	南京南大天尊有限公司
粉末压片机	FW-5	天津市拓普仪器有限公司
电化学工作站	CHI-660E	上海辰华仪器有限公司

2.3 表征方法

2.3.1 X 射线衍射(XRD)表征

XRD 是一种基本的结构测试手段，其基本原理是 X 射线是原子内层电子在高速运动电子的轰击下跃迁而产生的光辐射。对材料进行 X 射线衍射，分析其衍射图谱，获得材料的成分、材料内部的结构或形态等信息。XRD 是一种晶体检测方法，是分析晶体结构最有效的方法，电解质样品表面物相结构用 XRD 测试。当某物质被 X 射线照射时，该物质产生不同程度的衍射现象，该物质的组成、晶型、以及分子的构型、构象等产生特有的衍射图谱。XRD 具有不损伤样品结构性能，操作时无污染、快捷，样品测量精度高，能得到样品完整性信息等优点。目前 XRD 分析作为对材料结构和成分的一种精确测量方式，已经逐渐用于研究测试。本实验采用德国 Bruker SMART APEX II 单晶 X 射线衍射仪进行物相分析。操作步骤：打开冷却系统，开启 XRD 电源，打开电脑软件，然后在测试架上放入样品。进行测试，取得数据，保存。

测试条件：Cu 靶 Ka 射线，波长 $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ，扫描角度 20-70°，步长 0.03°，测试电压 40 KV，管电流 30 mA。

2.3.2 拉曼分析

拉曼光谱 (Raman spectra) 是单色光与物质分子相互作用产生拉曼效应而形成的谱图。单色光照射物质时，引起物质分子振动和转动能级跃迁到一个不稳定的较高能级，分子随即离开这个能级并辐射光子，当辐射光子和入射光子能量相同时，发生瑞利散射；当辐射光子和入射光子能量不同时，发生斯托克斯和反斯托克斯散射，即光子与物质分子发生非弹性碰撞，这种现象称为拉曼效应。可以用拉曼来研究分子结构，也可用来分析化合物的成分。采用英国雷尼绍公司的 Renishaw in Via 型拉曼光谱仪进行测试，测试电解质样品的性能。操作步骤：将测定样品放入垫上。将拉曼分析仪器通过 USB 线连接电脑，打开显微镜开关，打开电脑拉曼软件。关掉房间的灯使样品处于黑暗环境中。把样品放入显微镜下，然后用 20 倍镜头找到样品位置。再调整显微镜到 50 倍镜头。顺时针方向旋转激光锁式开关打开激光器。对弹出的参数提示对话框进行参数设置。将显微镜镜头调至激光。然后开始测试，待数据出来后，保存光谱图。关闭系统程序，首先逆

时针旋转激光的锁式开关来关闭激光源，然后再点击(Exit)键退出拉曼分析软件，关闭电脑。

2.3.3 扫描电子显微镜(SEM)表征

扫描电子显微镜(SEM)是一种依据电子和物质的相互作用测试形貌的仪器，放大倍数高、分辨率高，能够清楚看到样品的表面和截面形貌图，从而可以看出电解质的烧结致密性，有无气孔，气孔大小等。实验采用德国 Carl Zeiss 品牌扫描电子显微镜(SEM)。测试步骤：第一步先进行喷金。准备好样品，平面和截面两种。向样品台上贴上双面胶，再用镊子将平面和截面两个样品贴在样品台上。样品贴好过后，将样品台翻入喷金的仪器内，盖好。打开仪器开关，再打开气泵。当仪器的数据显示在 21 至 25 时，打开仪器的 start 键开始喷金。此时仪器的数据开始逐次减少直至为 0。此时喷金结束，关闭气泵，再关闭仪器。把仪器的气阀向上拔，当容器内不再真空，戴上手套拿出样品台。第二步：将样品台放入电镜样品室。样品台底部有两个不同的形态，一个是平的，一个是有弧度的。把平的这一块对着样品室内的圆形插进去。然后将样品室的门关闭，可以在关闭后将门再推一下。第三步设置参数。SEM control 面板调到 Vacuum，将样品室抽成真空。点击 PUMP 键。此时仪器发出响声，等待一段时间，再点击 Vent 键，在等待一段时间。当 system vacuum 变成 5×10^{-5} ，stage navigation bar 自动由 stage 切换到 overview，显示器右下角由时钟图案变为对号。在通过操作杆移动镜头。再点击 EHT 键，打开 EHT ON 使 EHT 显示对号。再点击屏幕上方的操作栏 NORMAL，然后就可以通过键盘来选图。在选图时 line scan 的 scan speed 为 4 line avg 的 N 为 1。通过左右两个旋钮调整大小和对焦。再按住键盘 shift 键，点击鼠标使图案向点击的方向移动。然后把 scan speed 调为 7，line avg 调为 11，在点击 freeze 屏幕上出现绿色条纹，等待扫描结束在图案上点击鼠标就保存图片。关机时把 EHT 关掉，显示为 EHT OFF 即可。

测试前样品一定要完全烘干，不含挥发物，样品不能有磁性。因为扫描电子显微镜是通过电子信号来进行成像，因此样品照片清晰度与样品的导电性相关。样品导电性越好，拍出来的照片越清晰。

测试条件：加速电压为 30 kV，探针电流 3 pA~20 nA，放大倍数为 10-1000000。

2.3.4 电化学阻抗谱(EIS)分析

阻抗谱法是测得一定频率范围内的阻抗谱，并根据等效电路模型获得电化学系统内部信息的一种电化学分析方法。本文采用 CHI-660E 型电化学工作站记录电池的阻抗，获得不同温度的电阻(R)，进而计算得出电导率。操作步骤：连接好电化学工作站，打开 CHI-660E 软件，调节至实验所需参数。检验气密性后，从两端陶瓷管通入氮气，将转子流量计调到 30 mL/min 左右。从 400 °C 开始，每隔 25 °C 采集一次数据，并处理数据作图。

2.3.5 氢氧分压分析

在测量电解质性能时，在电极两端分别通入氢气、氮气和氧气、氮气，通过在同等温度下调节气体气氛获得相应数据，来表征电解质性能。

氧分压测定：陶瓷管两侧通入氮气、氧气的混合气。设置好 CHI-660E 参数，调节转子流量计，使其流量大小分别呈 0:10、1:10、10:10、10:1、10:0 的关系时，采集数据。处理数据，作图。

氢分压测定：陶瓷管两侧通入氮气、氢气的混合气。设置好 CHI-660E 参数，调节转子流量计，使其流量大小分别呈 0:10、1:10、10:10、10:1、10:0 的关系时，采集数据。处理数据，作图。

2.3.6 电流-电压测量

电流-电压测量是常用的燃料电池表征之一，是针对电池性能和功率密度的全面直观的定量测量方法。在进行测量时要保证电池的稳态并详细记录，得到最大功率密度等。测试方法：700 °C 时，若气密性良好，在陶瓷管两侧一端通入氢气，一端通入氧气，将转子流量计调到 30 mL/min 左右，设置对应参数。采集 3-5 次数据，并进行数据处理。

2.4 制备方法

2.4.1 固相反应法

固相反应法是指多种的固体粉末，在充分混合后在一定操作条件下通过反应获得固态化合物的方法。通常原料及反应物均为固体，因此反应需要在缓慢的过程中才能逐步使得反应完成。为使固相反应更好进行，因此需要原料粉体粒度细小到足够实验操作，反应物的接触表面足够大，反应物需要充分混合均匀，且需要反应温度保持合适度数。当固相反应法在反应中需要制粉时，需要将反应粉末混合均匀且准确称量。实验中通常采用湿法混合粉末，然后通过一定方法去除水分。为了提高反应较快进行和减少成分失去，需要对粉末进行煅烧。煅烧后粉末经常有不同程度的烧结等情况，需要通过机械粉碎法将粉末粉碎，以便于实验。

2.4.2 共沉淀法

共沉淀法是指当溶液中含有以均相存在的两种以上阳离子时，通过加入一定沉淀剂，经过反应，得到了成分均一的各种沉淀，它是用于制备两种以上金属元素氧化物的超细粉体的实验方法。共沉淀法有个优点就是通过一次反应，可以同时获得几个不同成分，并且各个组分的比例比较恒定，且分散均匀。如果通过反应后有固溶体生成，那么会更好的分散并且会分布的更为均匀。共沉淀法具有良好的均匀性和分散性，这是共沉淀法与其它反应法相比具有的优势。共沉淀法通常含义是指在具有离子等的溶液中加入一定量的沉淀剂后，离子会完全沉淀的方法。共沉淀法包括单相共沉淀法和混合物共沉淀法。共沉淀法具有制备工艺简单、成本较低、反应条件温和等优点。

2.4.3 溶胶-凝胶自燃烧法

相比较于其他反应法，溶胶-凝胶自燃烧法通常加热速度更快、燃料损失更低、操作反应速度更快。溶胶-凝胶自燃烧法的原理是指在一定的金属溶液中加入络合剂后，金属溶液中的离子与加入的络合剂分子形成配合物，并且使得配合物缩聚。溶胶-凝胶自燃烧法在反应过程中，加热反应中的干凝胶会被一点点消耗掉，凝胶的体积会在反应中逐渐变大。当加热反应进行到一定程度温度升高到一定程度时，自发燃烧反应会在不同的地方几乎同时进行。随着反应的进行凝胶逐渐被燃烧反应消耗，在此反应过程中会不断产生气体。反应到最后得到的产物体积比反应前膨胀了很多，相貌为蓬松状。

2.4.4 甘氨酸-硝酸盐法

甘氨酸-硝酸盐法是指当金属硝酸盐加入时，甘氨酸会燃烧，硝酸盐与甘氨酸反应产生大量热量，然后产生所需产物。甘氨酸-硝酸盐法制备过程简单，反应产物好，产物纯度高。甘氨酸-硝酸盐法在燃烧反应时会不断产生热量，以至于产物生成快。因为反应快速发生，这样使得样品粉末烧结性较好，产物混合均匀。甘氨酸-硝酸盐法可以通过调节反应成分，用以制备出的成分好，产物表面积大，样品为又干又细的粉末。

第3章 单一电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 和添加烧结助剂的电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 制备、表征及电性能

3.1 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)作为新型的燃料电池,与其他燃料电池相比,固体氧化物燃料电池(SOFC)因其显著提高了化学能转换成电能的整体输出效率,使用寿命长,对环境的影响小而广受青睐。具有较高的能量转换效率、较高的功率、极低的污染和碳氢化合物燃料方面的灵活选择性。传统固体氧化物燃料电池使用钇稳定氧化锆(YSZ)电解质需要在(1000 °C)才能达到一个比较理想的电导率,但在高温下运行时存在互连材料的选择有限,热膨胀不匹配和成分之间的化学反应等问题,因此有必要寻找在中低温(500-800 °C)具有高离子导电率、高稳定性的电解质材料。 CeO_2 基电解质材料具备在中低温运行的能力,在500-800 °C运行效果良好,较适合作为电解质材料。而据报道,在 CeO_2 基电解质材料中,双掺杂单一电解质性能优良。本章称取化学计量的氧化钆(Gd_2O_3)、氧化镱(Yb_2O_3)、硝酸铈铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)和柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$),制备出单一电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 。并制备出添加烧结助剂的电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 。利用 XRD, SEM, 电导率, 氢氧分压等对单一电解质和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 性能进行表征。最后研究了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 的燃料电池性能。

3.2 制备方法

3.2.1 单一电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 制备

按摩尔比称取对应质量的氧化钆(Gd_2O_3)、氧化镱(Yb_2O_3)、硝酸铈铵($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)和柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)。用大量筒量取 50 毫升到 100 毫升蒸馏水置于大烧杯里面,边搅拌边加入硝酸铈铵($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)至固体溶解完全,将称量好的氧化钆(Gd_2O_3)、氧化镱(Yb_2O_3)分别倒入两个小烧杯里面,置于通风橱下,向两个小烧杯里面各加入 10 毫升浓硝酸,注意缓慢加入并不断加热、搅拌,等到此两种固体溶解完全时停止加热,将两个小烧杯里面的溶液合并倒入溶解有硝酸铈铵($(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$)的大烧杯里面,边加热边搅拌并采用先少量后多量的方式加

入柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), 然后不断加热, 加热至烧杯里面有蜂蜜状粘稠物质产生时取样置于密封袋里面用于热分析的使用, 继续加热等到烧杯里面的蜂蜜状物质燃烧放出大量热的时候停止加热制得到原料 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 。将制备的原料放入坩埚内把陶瓷片覆盖在上面(留缝)在将其放入高温箱式电炉, 并设定升温程序。将在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 初烧的样品粉碎、过筛后在 200 MPa 的环境压缩 6 min 后取出, $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 即得单一电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 样品。

3.2.2 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 的制备

称取 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 初烧后粉碎、过筛后的单一电解质 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 样品 6 g , 再分别称取一定量的氧化铜以后, 先把样品放在石制研钵里面充分研磨再把提前称量的氧化铜倒在研钵中央, 加入一定量的无水乙醇充分研磨使二者混合均匀, 然后将其放在钠灯下面烘干, 待其完全烘干以后将其再次粉碎过筛, 再将混合样品置于 200 MPa 的环境压缩 6 min 后取出, 将压制的五个片子小心取下后摞在一起, 片子之间洒薄薄的一层氧化锆粉末, 将制备的样品放在高温箱式电炉里面按设置程序升温至 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结 5 h 即得 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 电解质。

3.3 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 的表征

3.3.1 X 射线衍射(XRD)表征

电解质的相结构主要由 XRD 来表示, 通过 XRD 可以观察物相结构以及是否有杂相。图 3-1 为电解质的 XRD 图, 通过观察 $800\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ XRD 图我们发现在 $2\theta=30^\circ\text{-}50^\circ$ 处存在若干小峰经过分析这可能是微量稀土氧化物未完全进入 CeO_2 的晶格形成完全的 CeO_2 晶相产生的衍射峰; 比较 $800\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 和 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 衍射图谱可知固体电解质在 $2\theta=28.60^\circ$ 时出现了最强衍射峰, 同时观察到温度升高后 XRD 衍射峰的峰型更尖锐半宽度更窄, 即样品有良好的结晶度。通过对比 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 和 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 衍射图谱发现复合样品和单一样品峰的位置和强度相同, 在复合样品中除 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 的衍射峰外还发现稀土氧化物的衍射峰, 说明一部分烧结助剂氧化铜进入晶格, 取代了稀土氧化物, 但并未发生化学反应。 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 主要还是 CeO_2 晶相。

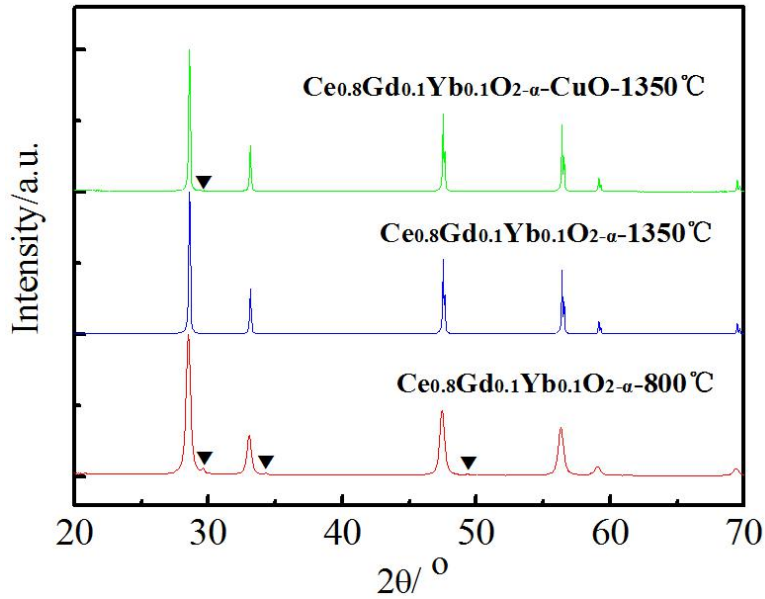


图 3-1. 800°C $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 、1350°C $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$

1350°C $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ XRD 图

Figure 3-1. 800°C $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 、1350°C $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$

1350°C $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ XRD pattern.

3.3.2 样品 SEM 分析

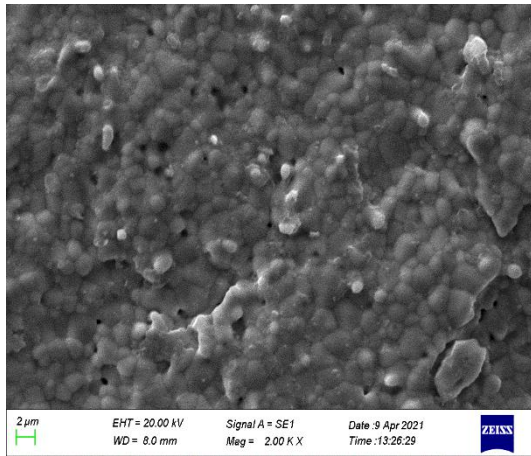


图 3-2(a). $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 表面
Figure 3-2(a). $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ surface.

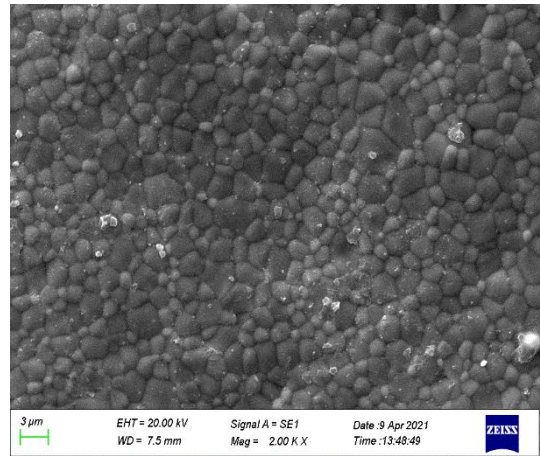


图 3-2(b). $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 表面
Figure 3-2(b). $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuOs}$ surface.

将 1350 °C 煅烧的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 和 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}\text{-CuO}$ 从高处自然摔落得到若干电解质碎片，将其放大 2000 倍以后通过电镜图观察样品表面的微观状态。如图 3-2(a) 为 1350 °C $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{2-\alpha}$ 表面图 3-2(b) 为 1350 °C

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/837133135044006040>