

新型 ITSOFC 复合电解质氧化钐-硫酸盐 的制备和表征

佟 泽, 尹屹梅, 殷洁炜, 马紫峰*

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 制备了一种适用于中温固体氧化物燃料电池的新型两相复合电解质钐掺杂二氧化锶 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 。使用 XRD 和 SEM 表征该复合电解质的物相结构和观察电解质片的截面形貌, 交流阻抗法测量其 $400\text{ }^\circ\text{C} \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$ 的电导率。结果表明, $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 由结晶相 SDC 和无定形相 $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 组成。在中温范围 ($500\text{ }^\circ\text{C} \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$) 该复合电解质电导率比 SDC 显著增大并随温度升高呈三段变化: $T < 500\text{ }^\circ\text{C}$, 表观离子传导活化能为 1.28 eV ; $500\text{ }^\circ\text{C} \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 第二相硫酸盐融化, 电导率激增; $T \geq 550\text{ }^\circ\text{C}$, 电导率又缓慢增加, 活化能降为 0.30 eV , 与 SDC 和文献报道的 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 相比, 其电导率均显著提高, 如 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 的电导率可达 $0.217\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 分别为 SDC 和 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 的 25 倍和 3.2 倍。硫酸盐的熔融改变了离子在电解质中的传导机制, 显著提高了 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 复合电解质的中温电导率。

关键词: 复合电解质; 固体氧化物燃料电池; 钐掺杂二氧化锶; 电导率

中图分类号: O646

文献标识码: A

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种清洁、高效的新型化学能-电能转换装置, 具有全固态结构, 不必考虑“水淹”问题, 燃料使用灵活, 可以用碳氢和碳为燃料, 高温运行, 催化剂不易中毒^[1-3]。降低 SOFC 的工作温度是降低成本和促进其商业化的重要途径, 但 SOFC 的工作温度从高温 ($800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$) 降至中温 ($500\text{ }^\circ\text{C} \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$), 其电极极化阻抗和电解质的欧姆阻抗迅速增大, 导致电池的输出功率锐减。因此, 降低电解质的欧姆阻抗、提高其氧离子电导率是改善中温 SOFC(ITSOFC)性能的一条有效途径。氧化钐基电解质, 如钐或钐掺杂 CeO_2 (GDC/SDC), 因其中温区有较高的氧离子电导率 ($700\text{ }^\circ\text{C}$ 电导率约 $0.02\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ^[4-6]) 成为一种有潜力的 ITSOFC 电解质材料。最近, Zhu^[7-12]、Huang^[13-18] 和 Li^[9] 等报道了 SDC 与碳酸盐掺杂形成的两相复合电解质可以将其 $450\text{ }^\circ\text{C} \sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ 低温范围的电导率提高一个数量级, 这可能是因为当温度达到第二相盐的熔点, 熔融盐可填充于 SDC 颗粒间的空隙, 极大增加离子缺陷浓度, 不仅增大了 SDC 与盐的界面, 也加快了离子在晶界间的传导

速度^[7,9,20]。基于两相复合电解质的离子传导机理, 本文制备了 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 复合电解质, 表征了 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 的物化性质和电导率。结果表明, 第二相盐的加入显著改善了 SDC 在中温范围 ($500\text{ }^\circ\text{C} \sim 700\text{ }^\circ\text{C}$) 的电导率, 是有潜力的中温固态电解质, 目前尚未见该复合电解质的有关报道。

1 实验

1.1 SDC 与 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 复合电解质粉体

SDC 粉体: 以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 采用草酸铵共沉淀法^[21]合成 SDC 前驱体, 经 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 5 h 即可。

$\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ 复合电解质粉体: 将 SDC 与 $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{SO}_4$ (Li_2SO_4 与 Na_2SO_4 按摩尔比 1:1 混合, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 30 min 后研磨即可) 按质量比 8:2 混合球磨后 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 1 h, 再研磨制得。

$\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合电解质粉体: 按文献^[18]所述将 SDC 与 $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 按质量比 8:2 混合球磨, 混合物在 $680\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 40 min, 再研磨即可。

1.2 物相与形貌

以 X 射线晶体衍射(XRD, Rigaku D/max-2200/PC X-ray diffractometer) 表征 SDC 和复合电解质的晶相结构. 以 SEM (JSM-7401F Field Emission Scanning Electron Microscope) 观察电解质截面形貌.

1.3 电解质电导率

将电解质粉末在 4 MPa 压力下冷压成圆片(直径 15 mm, 厚度 1 mm). 将 SDC 电解质片在高温马弗炉中 1450 °C 焙烧 10 h, SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质片 1050 °C 焙烧 5 h, SDC-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质片 750 °C 焙烧 2 h. 用电化学工作站(Zahner IM6eX)测试电解质片交流阻抗, 交流信号振幅 50 mV, 频率范围 0.01 Hz ~ 1×10⁶ Hz, 开路电压(OCP)条件下、400 °C ~ 700 °C 温度范围内, 每隔 25 °C 记录一次交流阻抗谱图. 电导率按下式计算.

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

式中, L 为电解质层厚度(cm), S 为电极面积(cm²), R 为阻抗(Ω).

2 结果与讨论

2.1 SDC 及复合电解质的 XRD 表征

图 1 是 SDC 粉末(500 °C 焙烧 5 h)、(Li/Na)₂SO₄ 以及 SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质(1050 °C 焙烧 5 h) 的 XRD 谱图. 由图 1 可见, SDC 为立方萤石结构(pdf No: 75-0158), (Li/Na)₂SO₄ 为其化学式纯相(pdf No: 71-2172); 复合电解质的 XRD 谱图只出

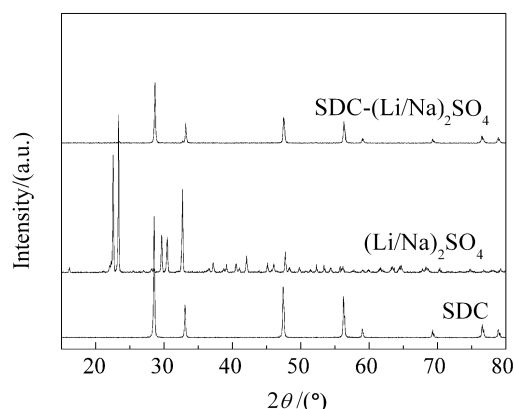


图 1 SDC、(Li/Na)₂SO₄ 及 SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of SDC, (Li/Na)₂SO₄ and SDC-(Li/Na)₂SO₄ composite electrolyte

现了 SDC 的衍射峰, 无硫酸盐的衍射峰, 说明硫酸盐不以结晶相存在, 这与文献所报道的碳酸盐-SDC 复合电解质中碳酸盐也以无定形态存在类似^[15]. 硫酸盐的添加也没有改变 SDC 相的峰位和相对强度, 且谱图并未出现 SDC 和 (Li/Na)₂SO₄ 以外的新峰, 说明两者在混合和焙烧的过程没有新结晶相形成. 可以推测, (Li/Na)₂SO₄ 分散于 SDC 中, 在高温焙烧、冷却过程中, 其结晶过程可能受到阻碍, 因此在 SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质中 (Li/Na)₂SO₄ 以无定形态存在.

2.2 SDC、SDC-(Li/Na)₂SO₄ 及 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的电导率

SDC 和 SDC-(Li/Na)₂SO₄、SDC-(Li/Na)₂CO₃ 两种复合电解质的电导率随温度变化的阿伦尼乌斯曲线如图 2 所示. 由图 2 可见, 在实验温度范围内, SDC 与复合电解质的电导率均随温度的增加而增大, 而复合电解质的电导率均高于 SDC 的电导率值. SDC 电导率随温度呈线性增加, 具有单一斜率, 其离子传导表观活化能为 0.96 eV. SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质的电导率则呈三段式变化: 在 400 °C ~ 500 °C 温度范围, 表观活化能为 1.28 eV; 500 °C ~ 550 °C 温度范围, 电导率值快速突增; 550 °C 后电导率随温度又缓慢线性递增, 其活化能却显著降低 (0.30 eV). 这可能是由于温度低于 500 °C 时 (Li/Na)₂SO₄ 主要以固态存在, 离子的迁移受到第二相盐的阻碍, 在 SDC-硫酸盐-SDC 界面的传递需要克服更大的能垒, 故离子传导的活化能增大. 当温度接近或达到 (Li/Na)₂SO₄ 的玻璃化转变温度 (521 °C) 时, 逐渐呈流动态的硫酸盐为离子传递提供了一个快速通道^[4-5], 离子在 SDC-硫酸盐-SDC 界面的传递变得更容易, 因此大大降低了离子传递的表观活化能 (从 1.28 eV 降至 0.30 eV), 显著提高了复合电解质的电导率. 文献^[15,22]报道了 LCP-氧化物-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质和 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质具有类似的电导率行为. 为了对比, 图 2 也给出了 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的电导率随温度的变化曲线. 在 400 °C ~ 500 °C 范围其电导率随温度增加由于受到碳酸盐的阻碍, 离子传导表观活化能较大, 为 1.47 eV. 当温度接近 (Li/Na)₂CO₃ 的玻璃化转变温度 497 °C 时, 电导率的变化亦出现转折, 其值显著大于 SDC, 离子传导的表观活化能降为 0.33 eV. 这归因于 SDC-碳酸盐界面的超离子相变大大降低了离子传导的

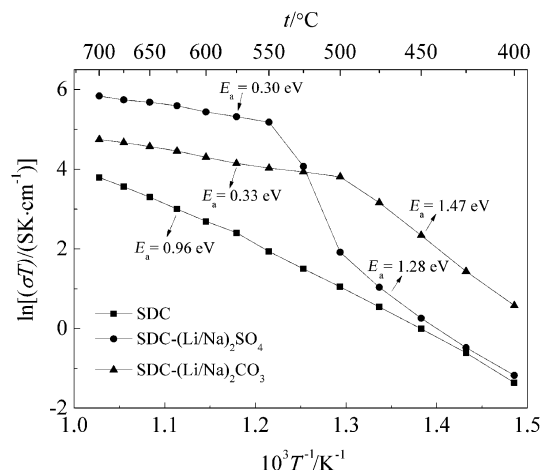


图2 SDC、SDC-(Li/Na)₂SO₄及SDC-(Li/Na)₂CO₃复合电解质电导率的阿伦尼乌斯曲线

Fig. 2 Arrhenius plots of ionic conductivity of SDC, SDC-(Li/Na)₂SO₄ composite electrolyte and SDC-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolyte

阻力^[15]. 低温范围(400 °C ~ 525 °C), SDC-(Li/Na)₂CO₃的电导率显著高于 SDC 和 SDC-(Li/Na)₂SO₄, 但中温范围(525 °C ~ 700 °C), SDC-(Li/Na)₂SO₄的电导率最高. 例如, 550 °C 时, SDC 电导率为 0.00845 S·cm⁻¹, SDC-(Li/Na)₂CO₃的电导率为 0.0685 S·cm⁻¹, 而 SDC-(Li/Na)₂SO₄的电导率为 0.217 S·cm⁻¹, 比 SDC 和 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 分别显著提高了 25 倍和 3.2 倍, 表明 SDC-(Li/Na)₂SO₄ 可适用于中温固体氧化物燃料电池的电解质.

2.3 SDC、SDC-(Li/Na)₂SO₄及SDC-(Li/Na)₂CO₃电解质的截面形貌

图3为SDC、SDC-(Li/Na)₂SO₄及SDC-(Li/Na)₂CO₃电解质的横截面 SEM 图. 由图 3A 可见, 1450 °C

焙烧 10 h 的 SDC 呈致密的连续相, 仅有少量闭合孔存在, 而 1050 °C 焙烧 5 h 的 SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质截面存在呈两相(图中箭头)如图 3B 所示, 即 SDC 相和硫酸盐相间隔组成. 硫酸盐仍呈无定形玻璃态, 与 XRD 结果一致. 但 SDC 相未焙烧致密, 有明显晶界, 这可能因焙烧温度较低所致. SDC-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质片由于焙烧的温度更低(750 °C 焙烧 2 h), 截面呈疏松粉状(见图 3C), 未焙烧致密. SOFC 的电解质层要求有致密性和气密性, 避免燃料气与空气短路或漏气致使直接反应而引起开路电压下降. 目前, 复合电解质片的致密性尚不理想, 两相分布不均, 因此不适宜作为单独电解质. 但 SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质在中温范围有很高的电导率, 可代替 SDC 和 GDC 作为 YSZ 电解质与钴-铁基钙钛矿阴极之间的缓冲层. 通过复合电解质的制备工艺优化, 改善电解质片的致密性, 以期适用于作为单独电解质使用.

3 结 论

将 SDC 与 (Li/Na)₂SO₄ 混合焙烧, 制得可用于中温固体氧化物燃料电池的新型复合电解质. 该复合物中 SDC 与硫酸盐分别以结晶相和无定形相共存. SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质的电导率随温度呈三段式变化, 低温段(<500 °C)离子传导表观活化能为 1.28 eV, 在 (Li/Na)₂SO₄ 的熔点附近(500 °C ~ 550 °C), 其电导率快速增大, 高温段(>550 °C)其电导率随温度增加而变缓, 其活化能降至 0.30 eV. 中温范围(525 °C ~ 700 °C) SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质的电导率值比 SDC 和 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 的均显著提高. 如 550 °C 时, SDC-(Li/Na)₂SO₄ 的电导率值较 SDC 的提高 25 倍, 较 SDC-(Li/Na)₂CO₃

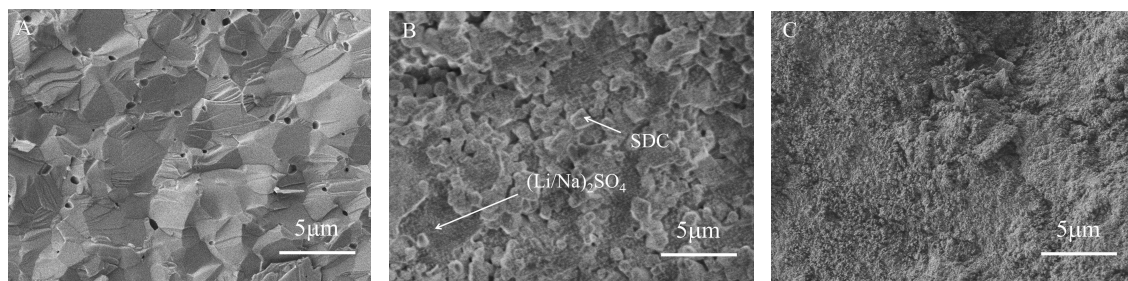


图3 SDC(A, 1450 °C 焙烧 10 h)、SDC-(Li/Na)₂SO₄ 复合电解质片(B, 1050 °C 下焙烧 5 h)和 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质片(C, 750 °C 下焙烧 2 h)的 SEM 截面图

Fig. 3 SEM images of the pellets for SDC (A, sintered at 1450 °C for 10 h), SDC-(Li/Na)₂SO₄ composite electrolyte (B, sintered at 1050 °C for 5 h) and SDC-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolyte (C, sintered at 750 °C for 2 h)

的提高 3.2 倍。这归因于第二相硫酸盐达到其玻璃化转变温度后,流动态的硫酸盐更利于离子在两相间的传导。复合电解质片由于焙烧温度较低,其致密性尚不理想,改善实验研究正在进行中,以期适用于中温固体氧化物燃料电池。

参考文献(References):

- [1] Steele B C, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies [J]. *Nature*, 2001, 414(6861): 345-52.
- [2] Guo Y Q, Yin Y M, Tong Z, et al. Impact of synthesis technique on the structure and electrochemical characteristics of $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3.5}$ (PSCF) cathode material [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 193(1): 18-22.
- [3] Yin Y M, Xiong M W, Yang N T, et al. Investigation on thermal, electrical, and electrochemical properties of scandium-doped $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{3.5}$ as cathode for IT-SOFC [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(6): 3989-3996.
- [4] Li H, Xia C, Zhu M, et al. Reactive $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ powder synthesized by carbonate coprecipitation: Sintering and electrical characteristics [J]. *Acta Materialia*, 2006, 54(3): 721-727.
- [5] Wu W C, Huang J T, Chiba A. Synthesis and properties of samaria-doped ceria electrolyte for IT-SOFCs by EDTA-citrate complexing method [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(18): 5868-5874.
- [6] Chen M, Kim B H, Xu Q, et al. Synthesis and electrical properties of $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ceramics for IT-SOFC electrolytes by urea-combustion technique [J]. *Ceramics International*, 2009, 35(4): 1335-1343.
- [7] Di J, Chen M, Wang C, et al. Samarium doped ceria-(Li/Na) $_2\text{CO}_3$ composite electrolyte and its electrochemical properties in low temperature solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(15): 4695-4699.
- [8] Li S, Wang X, Zhu B. Novel ceramic fuel cell using non-ceria-based composites as electrolyte [J]. *Electrochemistry Communications*, 2007, 9(12): 2863-2866.
- [9] Ma Y, Wang X, Li S, et al. Samarium-doped ceria nanowires: Novel synthesis and application in low-temperature solid oxide fuel cells [J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(14): 1640-1644.
- [10] Ma Y, Wang X, Raza R, et al. Thermal stability study of SDC/ Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2580-2585.
- [11] Wang X, Ma Y, Raza R, et al. Novel core-shell SDC/amorphous Na_2CO_3 nanocomposite electrolyte for low-temperature SOFCs [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(10): 1617-1620.
- [12] Zhu B, Li S, Mellander B E. Theoretical approach on ceria-based two-phase electrolytes for low temperature (300-600 °C) solid oxide fuel cells [J]. *Electrochemistry Communications*, 2008, 10(2): 302-305.
- [13] Gao Z, Huang J, Mao Z, et al. Preparation and characterization of nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ for low temperature solid oxide fuel cells based on composite electrolyte [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(2): 731-737.
- [14] Huang J, Gao R, Mao Z, et al. Investigation of $\text{La}_2\text{NiO}_{4.5}$ -based cathodes for SDC-carbonate composite electrolyte intermediate temperature fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(7): 2657-2662.
- [15] Huang J, Gao Z, Mao Z. Effects of salt composition on the electrical properties of samaria-doped ceria/carbonate composite electrolytes for low-temperature SOFCs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(9): 4270-4275.
- [16] Huang J, Mao Z, Liu Z, et al. Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2008, 175(1): 238-243.
- [17] Huang J, Xie F, Wang C, et al. Development of solid oxide fuel cell materials for intermediate-to-low temperature operation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(1): 877-883.
- [18] Huang J, Yang L, Gao R, et al. A high-performance ceramic fuel cell with samarium doped ceria-carbonate composite electrolyte at low temperatures [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(5): 785-789.
- [19] Xia C, Li Y, Tian Y, et al. Intermediate temperature fuel cell with a doped ceria-carbonate composite electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(10): 3149-3154.
- [20] Di J (邸婧), Wang C Y (王成扬), Chen M M (陈明鸣), et al. A novel composite electrolyte based on CeO_2 for low temperature solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2008, 23(3): 573-577.
- [21] Torrens R S, Sammes N M, Tompsett G A. Characterisation of $(\text{CeO}_2)_{0.8}(\text{GdO}_{1.5})_{0.2}$ synthesised using various techniques [J]. *Solid State Ionics*, 1998, 111(1/2): 9-15.
- [22] Zhu B, Liu X, Zhu Z, et al. Solid oxide fuel cell (SOFC) using industrial grade mixed rare-earth oxide electrolytes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(13): 3385-3392.

Preparation and Characterization of a Novel Composite Electrolyte Ceria-Sulfate for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells

TONG Ze, YIN Yi-mei, YIN Jie-wei, MA Zi-feng*

(Department of Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A novel composite electrolyte SDC-(Li/Na)₂SO₄ was prepared for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFC). The phase structure and cross-sectional morphology were examined by XRD and SEM, respectively, and the ionic conductivity was investigated by AC impedance in a temperature range of 400 °C ~ 700 °C in air. It was found that the composite electrolyte was composed of two phases: crystal SDC and amorphous (Li/Na)₂SO₄. The conductivity of the composite electrolyte was significantly larger than that of SDC at intermediate temperatures (550 °C ~ 700 °C) and increased with temperature in three stages: 1) T < 500 °C, the apparent activation energy of ionic transport was 1.28 eV; 2) In the range of 500 °C ~ 550 °C, the ionic conductivity rapidly increased due to the melting of sulfate; 3) T > 550 °C, the conductivity slowly raised with temperature, the activation energy decreased significantly to 0.30 eV, and the values of the conductivity of SDC-(Li/Na)₂SO₄ were notably higher than those of SDC and previously reported SDC-(Li/Na)₂CO₃. For example, the conductivity of SDC-(Li/Na)₂SO₄ was 0.217 S·cm⁻¹ at 550 °C, which was 25 times higher than that of SDC and 3.2 times higher than that of SDC-(Li/Na)₂CO₃. The results indicate that the ionic conducting mechanism changes in composite electrolyte due to the melting of the sulfate second phase, and the diffusion and transmission of ions are accelerated.

Key words: composite electrolyte; solid oxide fuel cells; samaria doped ceria; conductivity