

BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 新型复合电解质的性能

吴国春^{1,2}, 王 诚¹, 黑远飞³, 黄建兵³, 王晓敏², 毛宗强¹

(1. 清华大学, 北京 100084)

(2. 太原理工大学, 山西 太原 030024)

(3. 西安交通大学 动力工程多相流国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

摘 要: 采用均相共沉淀法合成 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{2.9} (BZCY) 粉体, 并与碳酸盐复合制备不同配比的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质。通过 XRD、SEM、TG-DTA 等分析方法对复合电解质粉末的结构与性能进行初步研究。结果表明, 复合电解质中碳酸盐以无定形形态存在, BZCY 与碳酸盐发生反应生成 BaCO₃ 杂相; 复合电解质电导率在空气中 600 和 450 °C 时分别可达 0.095 和 0.071 S cm⁻¹, 在加湿氢气中分别可达 0.126 和 0.075 S cm⁻¹, 复合电解质在空气中 600 °C 时, 400 h 内长期电导率基本稳定在 0.08~0.09 S cm⁻¹。以 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 为复合电解质的单电池表现出良好输出性能, 在 600 和 500 °C 时输出功率密度可达 741 和 258 mW cm⁻²。600 °C 时 0.6 A cm⁻² 恒流放电, 90 min 内电池输出性能基本维持在 300 mW cm⁻² 以上。

关键词: 低温固体氧化物燃料电池; BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质; 稳定性

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)01-0231-06

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 作为一种新型发电装置具有高的能量转换效率, 优秀的燃料适应性、可靠性, 且污染物水平低、使用寿命长等优点, 被认为是现阶段最有应用前景的绿色发电系统^[1]。与氧离子传导型 (氧化钇稳定的氧化锆和稀土掺杂的二氧化铈) SOFC 相比, 质子传导型 SOFC 具有其独特的优势^[2]。质子迁移的电导活化能较氧离子更低, 这也使得质子传导型 SOFC 在中温 400~700 °C 范围内有更高的质子传导率和表面反应能力。同时, 质子传导型 SOFC 只在阴极产生水, 燃料气不会被稀释, 不需要复杂的水管理系统即可循环利用。因此, 燃料利用率较高, 在降低操作温度的同时, 进一步降低了燃料电池的成本^[3,4]。

目前, 质子传导型氧化物 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{2.9} (BZCY) 被广泛应用于 SOFC 中, 这主要因为 BZCY 在含有 CO₂ 和水蒸气的气氛下具有良好的稳定性和高的电导率^[5]。M. L. Liu^[6], 通过共压法制备了电解质厚度为 65 μm 的 BZCY 质子传导型的单电池片, 700 °C 下功率密度达 270 mW cm⁻²。另有研究证明, 在阳极镍电极中加入一定量的 BZCY 粉体, 这种复合阳极能明显提高镍的抗碳沉积能力和催化效率^[7]。

电解质作为燃料电池重要的组成部分, 其主要功

能是传导离子, 同时, 电解质的电阻是燃料电池内阻的主要来源^[8]。通过电解质薄膜制备工艺的优化, 电解质的电阻可以得到进一步的降低, SOFC 的中低温性能得到提高。由于电解质薄膜化工艺的限制, 中低温下电解质的电阻仍然较大。因此, 开发新型低温下高电导率的电解质材料是提高电池性能的核心思想。碳酸盐掺杂的稀土掺杂二氧化铈 (DCO) 复合电解质有很高的两相界面密度, 为离子传导提供了更便利的路径, 使复合电解质在低温下即具有很高的离子电导率。同时两相复合的作用使复合电解质具有良好的低温电化学性能^[9]。因此, 本实验将以质子传导型 BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{2.9} (BZCY) 为主项, 通过与碳酸盐进行复合制备质子传导型的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质, 初步探索这一新型复合电解质物相、形貌、电性能。

1 实 验

将 Zr(NO₃)₄·3H₂O (分析纯)、Ce(NO₃)₃·6H₂O (分析纯) 和 Y(NO₃)₃·3H₂O (分析纯) 分别配置成浓度约为 0.5 mol/L 的溶液。用灼烧、称重法分别对各溶液进行标定, 按化学计量比将各溶液与 Ba(NO₃)₂ (分析纯) 混合。然后按与金属离子摩尔比为 20 加入尿素 (分析

收稿日期: 2015-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (U1462112, 21573122); 国际合作项目 (2013DFG41460, 2013DFG60080)

作者简介: 吴国春, 男, 1989 年生, 硕士, 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084, 电话: 010-62797595, E-mail: wuguochun89@foxmail.com

纯), 置于磁力搅拌器上充分搅拌, 控制温度在 85 °C 搅拌、加热至完全沉淀。将沉淀置于 1000 °C 的空气中煅烧 4 h, 最后得到 BZCY 粉体。

将 Li₂CO₃(分析纯)、Na₂CO₃(分析纯) 按照不同含量的碳酸盐与 BZCY 混合, 充分研磨后, 680 °C 热处理 40 min, 直接从炉内取出, 再次充分研磨, 即可得到不同配比的 BZCY-碳酸盐复合电解质, 如表 1 所示。

用 XRD 分析样品物相(德国 Bruker AXS 公司 D8 ADVANCE X 射线衍射仪), Cu 靶 K α 射线, 扫描范围 5°~80°。用 SEM 观察样品形貌(日本电子公司的 JSM-6301F、JSM-4500 扫描电子显微镜)。用 TGA/DSC1/1600LF(瑞士 Mettler Toledo 公司)热分析仪进行 TG-DTA 分析, 测试温度范围为室温~700 °C, 升温速率 10 K min⁻¹, 测试气氛为氧气。

将电解质粉体单轴干压成型, 压力 300 MPa, 得到直径 13 mm, 厚度约为 1 mm 的素坯。素坯 600 °C 下煅烧 1 h, 随炉冷却, 在所得陶瓷片表面均匀涂抹银浆, 600 °C 煅烧 0.5 h, 得银电极。采用 EIS 测定样品在空气和加湿氢气中不同温度下的电导率, 仪器型号 No.IM6eX(德国 Zahner 公司), 频率范围 10⁻⁶~10⁶ Hz, 振幅 10 mV, 测试温度范围 400~650 °C(降温测试)。

将氧化钪掺杂的二氧化铈(SDC)粉体与质量分数 25%碳酸盐(52 mol% Li₂CO₃:48 mol%Na₂CO₃)混合, 680 °C 热处理 40 min 得 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质粉体。将 LiNiO₂ 和 SDC-(Li/Na)₂CO₃ 按等质量比直接混合, 充分研磨得到复合阴极粉体, 将复合阳极粉体、复合电解质粉体和复合阴极粉体按一定比例依次填入不锈钢模具中, 采用共压法压制阳极支撑的单电池素坯, 压力 300 MPa。所得素坯在 600 °C 热处理 1 h, 得到直径 13 mm、厚约 1 mm 的单电池片。

2 结果与讨论

2.1 XRD 物相分析

图 1 为不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 XRD 图谱。可以看到, 复合电解质中主要存在 BZCY 的特征衍射峰。由于碳酸盐在复合热处理过程中处于熔融态, 直接取出冷却至室温时, 来不及结晶以无定形形态存在, 因此复合电解质中没有出现 Li₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 对应的特征峰。同时还可以看到, 各样品中仍存在杂相 BaCO₃ 的衍射峰, 且其强度随碳酸盐含量的增加而提高。

2.2 形貌分析

图 2 为不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 SEM 照片。当碳酸盐含量为 10%时, BZCY

表 1 BZCY-碳酸盐复合电解质组成

Table 1 Composition of BZCY-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes

	Carbonate composition/mol%	Carbonate content, ω /%
BZCY	52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃	10
BZCY	52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃	20
BZCY	52Li ₂ CO ₃ :48Na ₂ CO ₃	30

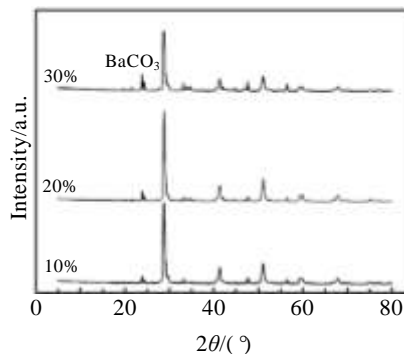


图 1 不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of BZCY-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents

粉体颗粒仍然清晰可见。这是因为碳酸盐含量较低, 不能完全覆盖 BZCY 粉体表面。随着碳酸盐含量的增加, BZCY 粉体表面被完全覆盖而形成更为均匀的复合电解质粉体, 从而能够得到更多的两相界面。但是随着碳酸盐含量的增加, 团聚也更为严重。

图 3 为单相电解质样片和复合电解质样片断面 SEM 照片。从图可以看出, 单相的 BCZY 虽然在 1000 °C 高温烧结 4 h, 仍然出现了很多孔洞, 致密度不是很高, 说明含有 Zr⁴⁺ 的 BZCY 烧结性能确实较差。与单相的 BZCY 电解质比较, 600 °C 烧结 1 h 的 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质断面中并没有观察到很明显的孔洞, 致密度已经很高。这说明, 碳酸盐的加入可以极大地降低 BCZY 的烧结温度, 并提高其致密度。

2.3 热分析

图 4 为不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 TG-DTA 曲线。从 TG 曲线上可以看到, 随着温度的升高, 各复合电解质的质量损失逐渐增大, 在 600 °C, 碳酸盐含量为 10%、20% 和 30% 的样品, 质量损失分别为 0.35%、0.18% 和 0.19%。此后, 随着温度的上升, 碳酸盐的挥发及分解有所加快。碳酸盐含量较低时, 碳酸盐分散在 BZCY 颗粒之间, 在高温熔融时不能形成连续液相, 分子间作用力较小, 因此更容易挥发, 最终导致更多的失重。从 DTA 曲线上可

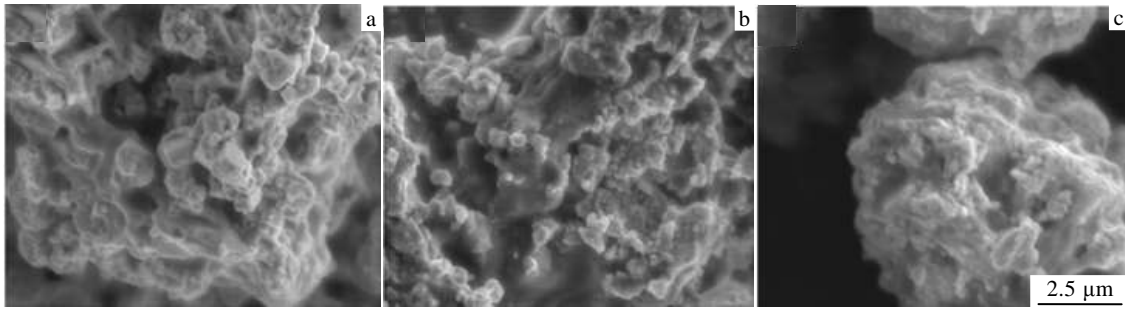


图 2 不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of BZCY-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents: (a) 10%, (b) 20%, and (c) 30%

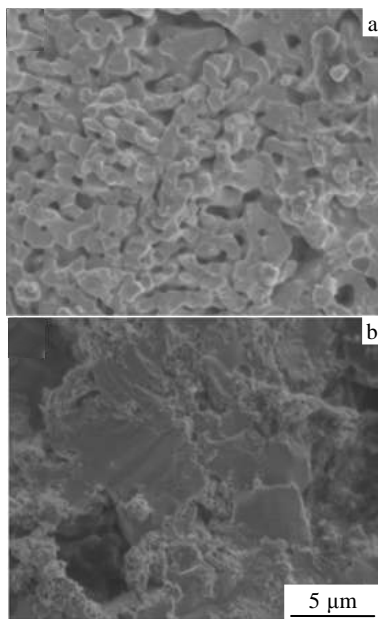


图 3 不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的断面 SEM 照片

Fig.3 SEM images of cross section of BZCY-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents: (a) 0% and (b) 20%

可以看出, 所有复合电解质均在 450 °C 出现尖锐吸热峰, 低于碳酸盐(Li₂CO₃、Na₂CO₃)熔点, 说明两相复合能明显降低(Li/Na)₂CO₃ 的熔点。在 350 °C 左右出现的吸热峰是由于 BaCO₃ 生成引起的。

2.4 电导率分析

图 5 为 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质在空气中不同温度的交流阻抗图谱。可以看出, 不同温度测试得到的阻抗谱均为一个半圆及一条拖尾的形状, 分别对应电解质的电极极化和扩散过程^[10]。随着温度的升高, 电极极化过程对应的半圆逐渐减小, 与 DCO-碳酸盐复合电解质中的情况类似^[11]。且随着温度的升

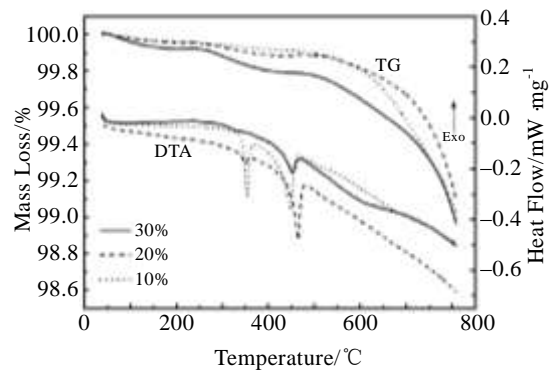


图 4 不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质的 TG-DTA 曲线

Fig.4 TG-DTA curves of BZCY-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents

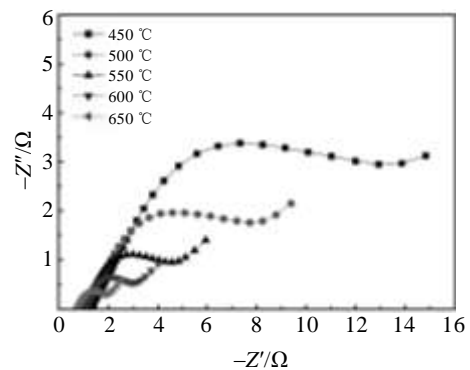


图 5 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质在空气中不同温度的交流阻抗图谱

Fig.5 Impedance spectra for BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes at different temperatures in air

高, 电解质的阻抗逐渐减小。

图 6 给出了不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质在空气气氛中的 Arrhenius 曲线。从图中可

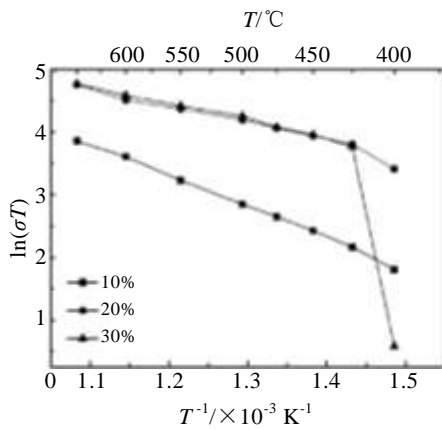


图 6 不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质在空气中的 Arrhenius 曲线

Fig.6 Arrhenius plots of BZCY (Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents in air

可以看出，各复合电解质都存在电导跃迁温度，且随碳酸盐含量的升高，电导跃迁温度从 400 °C 以下提高到 450 °C。碳酸盐含量为 10% 的复合电解质电导率最低，因为少量的碳酸盐不能完全覆盖 BZCY 粉体表面，形成的两相界面有限。随碳酸盐含量提高，更多的两相界面形成，能够有效提高复合电解质电导率。电导跃迁温度之上，碳酸盐含量为 20% 的复合电解质的电导率在空气中 600 和 450 °C 分别为 0.095 和 0.071 S cm⁻¹，其电导率与碳酸盐含量 30% 的复合电解质电导率基本相同。说明碳酸盐含量不能无限提高，存在有一个阈值，过多的碳酸盐会切断主相中的离子传输通道，同时使得两相界面不连续，导致电导率的下降。

图 7 为不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合

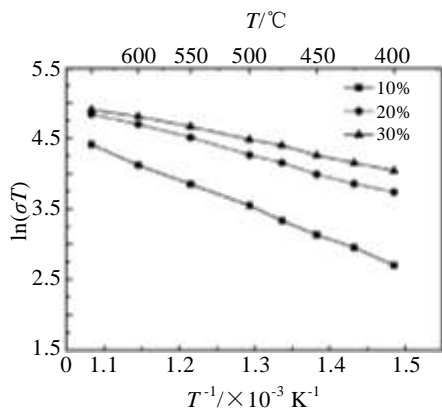


图 7 不同碳酸盐含量的 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质在加湿氢气中的 Arrhenius 曲线

Fig.7 Arrhenius plots of BZCY-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes with various carbonate contents in humidified hydrogen

电解质在加湿氢气中的 Arrhenius 曲线。可以看到，各复合电解质均未出现电导跃迁温度，因为质子迁移活化能较低，可以在更低的温度下实现电导率跃迁。与空气中不同的是，碳酸盐含量 30% 的复合电解质电导率要高于碳酸盐含量 20% 的电导率，这是因为 BZCY 在加湿氢气中为纯质子导体，与碳酸盐复合后离子传导机制有所不同，质子不仅可以在 BZCY 体相中的质子缺陷形式进行传导，还能够通过与碳酸根离子结合形成碳酸氢根离子在两相界面上以及碳酸盐体相中进行传导，其电导率比低碳酸盐含量的电解质大大提高，在 600 和 450 °C 时分别可达到 0.126 和 0.075 S cm⁻¹。

2.5 单电池性能

图 8 给出了以 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 为电解质的单电池的输出特性曲线和功率特性曲线。由图 8 可以看出，电池的输出电流和电压都与温度有关，温度越高，电流越大。600 和 500 °C 时最高输出分别达到 741 和 258 mW cm⁻²，远高于目前单相 BaCeO₃ 基氧化物报道的性能^[12,13] (600 °C 时，134 mW cm⁻² 和 150 mW · cm⁻²)。而输出电压则随着温度的升高明显下降，OCV 均高于 0.95 V，说明复合电解质中基本不存在电子电导，也说明复合电解质足够致密，阴阳极之间没有明显串气。由于本实验没有对电极材料进行选择 and 电池结构优化，可以说明复合电解质在燃料电池工作环境下远高于单相电解质的离子电导率。研究发现，燃料电池工作过程中，阴阳极两侧同时有水生成，说明 BZCY-(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质中存在有氧离子/质子共传导。

2.6 稳定性分析

图 9 为 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质在空气中 600 °C 时长期电导率的变化情况。初始电导率约为 0.07 S cm⁻¹，50 h 后电导率逐渐上升至 0.1 S cm⁻¹。一方面是由于复合电解质的活化造成，另一方面与碳酸

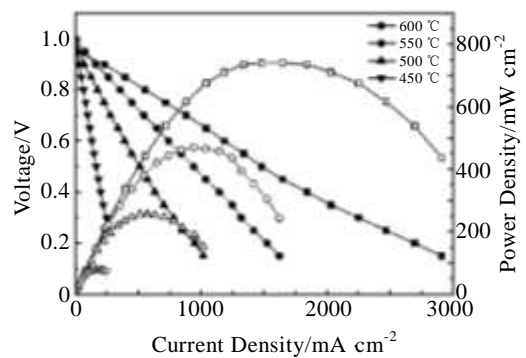


图 8 以 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 为电解质的单燃料电池的性能 Fig.8 Output performance of single fuel cell with BZCY-20%(Li/Na)₂-CO₃ as the electrolyte at different temperatures

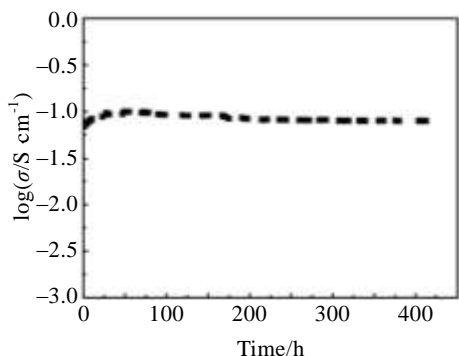


图 9 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 复合电解质在空气中 600 °C 的电导率随时间变化曲线

Fig.9 Durability test of the conductivity of the BZCY-20% (Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes at 600 °C in air

盐熔融后在复合电解质中分布变得均匀有关。在测试的 400 h 内, 电导率基本稳定在 0.08~0.09 S cm⁻¹, 说明复合电解质能够在较长的时间内保持稳定。

图 10 是以 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 为电解质的单燃料电池在 600 °C 时的放电性能 (0.6A cm⁻² 恒流放电)。开始放电瞬间电压为 0.68 V, 功率密度 404 mW cm⁻²。初始阶段, 熔融碳酸盐液封阻碍反应气路, 电极表面附近电荷等堆积, 造成电极极化, 使得输出性能下降。随着放电的进行, 电极的活化以及电极/电解质界面优化, 电极处堆积的气体可能冲破液封, 使得电极极化降低, 从而电池性能得到提高^[14]。30 min 后电池性能逐渐下降, 在 90 min 的测试中, 电池输出性能基本维持在 300 mW cm⁻² 以上, 平均输出功率密度 326 mW cm⁻²。

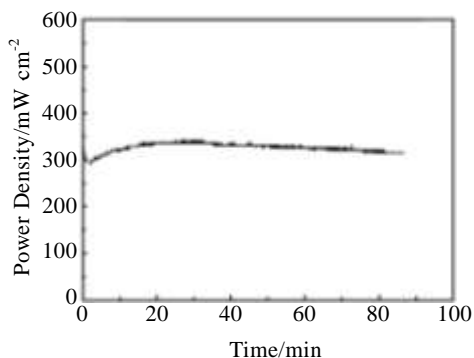


图 10 以 BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ 为电解质的燃料电池在 600 °C 时的放电性能

Fig.10 Discharge performance of single fuel cell with BZCY-20%(Li/Na)₂CO₃ as the electrolyte at 600 °C

3 结 论

1) 复合电解质中碳酸盐以无定形形态存在, BZCY 与碳酸盐发生反应生成 BaCO₃ 杂相。

2) 碳酸盐覆盖在 BZCY 颗粒表面形成形貌均匀的复合物, 有效提高其烧结性能; 复合电解质的加热失重随碳酸盐含量增加而降低。

3) 加湿的氢气气氛对复合电解质电导率的增强效应明显高于在空气气氛。600 和 450 °C 时分别可达到 0.126 和 0.075 S cm⁻¹, 空气中分别为 0.095 和 0.071 S cm⁻¹, 复合电解质在空气中 600 °C 时 400 h 内长期电导率基本稳定在 0.08~0.09 S cm⁻¹, 电解质能保持长时间的稳定性。

4) 复合电解质在加湿的氢气中没有明显的跃迁温度, 同时电导率随碳酸盐含量的增多而增加。这主要与离子传导机制有关。

5) 单电池输出性能良好, 600 和 500 °C 时最高输出分别达到 741 和 258 mW cm⁻², 600 °C 时 0.6 A cm⁻² 恒流放电, 90 min 内电池输出性能基本维持在 300 mW cm⁻² 以上。

参考文献 Reference

- [1] Song Shidong(宋世栋), Han Minfang(韩敏芳), Sun Zaihong(孙再洪). *Chinese Science Bulletin(科学通报)*[J], 2014(15): 1405
- [2] Goodenough J B. *Materials Research* [J], 2003, 12(33):357
- [3] Demin A K, Tsiakaras P E, Sobyenin VA *et al. Solid State Ionics*[J], 2002, 152(12): 555
- [4] Sun W, Liu M, Liu W. *Advance Energy Materials*[J], 2013, 3(8): 1041
- [5] Liu M, Gao J, Liu X *et al. International Hydrogen Energy* [J], 2011, 36(21): 13741
- [6] Zuo C D, Zha S W, Liu M L *et al. Advanced Materials*[J], 2016, 18(24): 3318
- [7] Wang W, Su C, Ran R *et al. Chem Sus Chem*[J], 2014, 7(6): 1719
- [8] Song Shuxiang(宋书祥), Wang Yunlong(王云龙), Xia Changrong(夏长荣). *Journal of Inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2014, 29(12): 1253
- [9] Zhu B. *Journal of Power Sources*[J], 2003, 93(1-2): 82
- [10] Fang L, Wang C, Zhu B. *Nano Energy*[J], 2012, 1(4): 631
- [11] Fan L D, Wang C Y, Di J *et al. Nanoscience and Nanotechnology-Asia*[J], 2012, 12: 4941
- [12] Iguchi F, Yamada T, Sata N *et al. Solid State Ionics*[J], 2006, 177: 2381

- [13] Hibino T, Hashimoto A. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2002, 149: 1503
- [14] Ma Y, Wang X, Raza R *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2010, 35(7): 2580

Properties of Novel BZCY-(Li/Na)₂CO₃ Composite Electrolytes for LT-SOFC

Wu Guochun^{1,2}, Wang Cheng¹, Hei yuanfei³, Huang Jianbing³, Wang Xiaomin², Mao Zongqiang¹

(1. Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(3. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{2.9} (BZCY) powder was synthesized by a homogeneous coprecipitation method, and the powder was mixed with carbonate to prepare the compound with different ratios of (Li/Na)₂CO₃. The structure and electrical properties of the composite electrolytes were characterized by SEM, XRD and TG-DTA. The results show that the carbonate in the amorphous form exists in the composite electrolytes, which reacts with BZCY to form BaCO₃. The conductivities of the composite electrolytes reach 0.095 S cm⁻¹ at 600 °C and 0.071 S cm⁻¹ at 450 °C in air, while 0.126 S cm⁻¹ at 600 °C and 0.075 S cm⁻¹ at 450 °C in humidified hydrogen. The conductivity of the composite electrolytes is basically stable for a long time in 0.08–0.09 S cm⁻¹ within 400 h at 600 °C. The single cell prepared with BZCY-20% (Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes shows good output performance. The maximum power densities reach 741 mW cm⁻² at 600 °C and 258 mW cm⁻² at 500 °C. When discharging with 0.6 A cm⁻² at 600 °C, the output performance is basically kept above 300 mW cm⁻² within 90 min.

Key words: LT-SOFC; BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{2.9}-(Li/Na)₂CO₃ composite electrolytes; stability

Corresponding author: Wang Cheng, Associate Professor, Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62797595, E-mail: wangcheng@tsinghua.edu.cn