

# Preparation and Characterization of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell by Molding

HAN Qing-he<sup>1,2</sup>, GAO Wen-yuan<sup>1,2</sup>, TANG Nai-ling<sup>1,2</sup>, Li CHANG-min<sup>1,2</sup>

1. College of Chemistry Engineering & Material, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China

2. Key Laboratory of Advanced Material and Material Modification of Liaoning Province, Dalian 116034, China

1.heqinghan198601@126.com, 2. dlgyw@sohu.com

**Abstract:** Samarium doped ceria (SDC) electrolytes were prepared by a citrate method. The effects of different PH on the phase structure, morphology and granularity were observed by XRD, SEM and Laser particle size analyzer. Compared with PH=2, the SDC powders prepared in PH=8 had a finer grain size, better dispersion and higher activity. Composite electrolytes were formed by the SDC powders and carbonate, the single cells based on the composite electrolytes were prepared by molding method and the performances of hydrogen/air fuel cells were evaluated, the single cells had the maximum power density 438.1mW/cm<sup>2</sup> at 650 °C.

**Keywords:** intermediate temperature solid oxide fuel cell; samarium doped ceria; carbonate; composite electrolyte

## 中温固体氧化物燃料电池模压法制备及性能研究

韩庆贺<sup>1,2</sup>, 高文元<sup>1,2</sup>, 唐乃岭<sup>1,2</sup>, 李长敏<sup>1,2</sup>

1. 大连工业大学化工材料学院, 辽宁, 大连, 116034

2. 辽宁省新材料与材料改性重点实验室, 辽宁, 大连, 116034

1.heqinghan198601@126.com, 2. dlgyw@sohu.com

**【摘要】**采用柠檬酸盐法制备了钐掺杂氧化铈(SDC)电解质。XRD和SEM观察了不同PH条件下制备的SDC电解质粉体的物相结构和表面形貌,对SDC粉体进行了粒度分析。PH=8条件下制备的SDC粉体与PH=2条件下制备的SDC粉体相比,粒度更细,分散更好,活性更高。SDC粉体与碳酸盐组成复合电解质,采用模压法制备基于复合电解质的单电池,并在氢气/空气中评价了电池的性能。单电池在650℃时具有最大功率密度438.1mW/cm<sup>2</sup>。

**【关键词】**中温固体氧化物燃料电池;钐掺杂氧化铈;碳酸盐;复合电解质

### 1 引言

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)是把反应物的化学能直接转化为电能电化学装置<sup>[1]</sup>,具有高效能、低污染、应用广等优点<sup>[2]</sup>,由于组件全部由固体材料构成,不存在电解质损耗维修和电极腐蚀等问题,更为稳定和可靠<sup>[3]</sup>。

SOFC中,常用的组合是LSM/YSZ/Ni-YSZ,但YSZ在中低温时的电导率低,在800℃时的电导率仅为0.03S/cm<sup>[4]</sup>。在高温下长时间工作,易造成多孔电极材料的烧结致密化、电极材料与电解质材料的扩散反应、电池的密封困难等问题<sup>[5]</sup>。将燃料电池的运行

温度降低到800℃以下,则可以避免电池在高温下引起的一系列问题,有利于早日实现SOFC的商业化<sup>[6]</sup>。降低SOFC操作温度可以通过电解质材料的薄膜化、采用具有高电导率的新型电解质材料和选用与电解质材料相匹配的新型阴极材料来实现<sup>[7]</sup>。

本文基于SOFC中温化的研究,采用柠檬酸盐法在不同PH条件下制备钐掺杂氧化铈(SDC)电解质,考察了不同PH值对SDC粉体物相、形貌的影响。在掺杂氧化铈中引入碳酸盐,形成两相复合电解质材料,不仅可以有效抑制电解质的电子电导而且能提高电解质的离子电导率<sup>[8-11]</sup>,所以本文采用模压法制备了基于(SDC)-(Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>复合电解质的单电池,并在氢气/空气中评价了电池的性能。

基金项目:大连市科技计划项目(2008A16GX250),大连工业大学硕士研究生科技创新基金项目(2009027)

## 2 实验

### 2.1 SDC 电解质的制备

将原料按配比  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2.6}$  称量后,用浓硝酸(天津产,  $\geq 99.5\%$ )溶解氧化钷粉末,用蒸馏水溶解硝酸铈(上海产,  $\geq 99.0$ )和柠檬酸粉末(天津产,  $\geq 99.5\%$ )。硝酸钷溶液倒入硝酸铈溶液中,然后柠檬酸倒入硝酸盐混合溶液中,用氨水调节 PH 值 (PH=8 条件下制备的粉体为 A, PH=2 条件下制备的粉体为 B),将混合溶液在  $65\sim 75^\circ C$  下磁力搅拌,随着溶剂的不断蒸发,溶液逐渐变稠最后形成凝胶;将凝胶置于电热恒温鼓风干燥箱中于  $120^\circ C$  干燥制得前驱体,然后将前驱体在  $900^\circ C$  下煅烧 2h,制得  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2.6}$  (SDC) 粉末。

### 2.2 SDC 电解质的物相与形貌表征

用 D/Max-3B 型 X 射线粉末衍射仪(日本产)分析 SDC 电解质的物相。采用 Philips 公司型号为 PhilipsXL30 的 SEM 扫描电镜对合成的粉料进行形貌观察。采用 BT-9300S 型激光粒度分布测试仪测试 SDC 粉体粒度。

### 2.3 单电池制备及性能测试

采用模压法制备单电池。以 Li: Cu: Ni 摩尔比为 1:4:5 称取  $Li_2CO_3$ 、CuO 和 NiO 粉末,混合研磨后在  $650^\circ C$  下煅烧 0.5h,制得阳极粉末。以 SDC 电解质粉末质量的 25%称取  $Li_2CO_3$  和  $Na_2CO_3$  粉末, Li、Na 摩尔比为 2:1。SDC 与碳酸盐混合研磨后在  $650^\circ C$  下煅烧 0.5h,制得 (SDC) -  $(Li/Na)_2CO_3$  复合电解质。阴极材料采用  $La_{0.7}Sr_{0.15}Ca_{0.15}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.6}$ ,具体制备方法参见文献[12]。

将 0.3g 阳极粉体和 0.05g 阴极粉体分别与复合电解质按 1:1 的体积比混合,充分研磨后,将复合阳极、0.2g 复合电解质和复合阴极粉体依次倒入模具中,用油压千斤顶压制成型。单电池有效活化面积  $0.64cm^2$ 。将单电池装入不锈钢夹具中,采用银浆为密封剂。电池以氢气为燃料,空气为氧化剂,气体流速为  $80\sim 120ml/min$ 。用 ESCORR EDM-3150 型万用表(台湾省产)和 MODEL MF-47 型万用表(南京产)分别测试在  $650^\circ C\sim 450^\circ C$  范围电池两极间的电压和电流。

## 3 结果与讨论

### 3.1 SDC 电解质粉体的物相和微结构分析

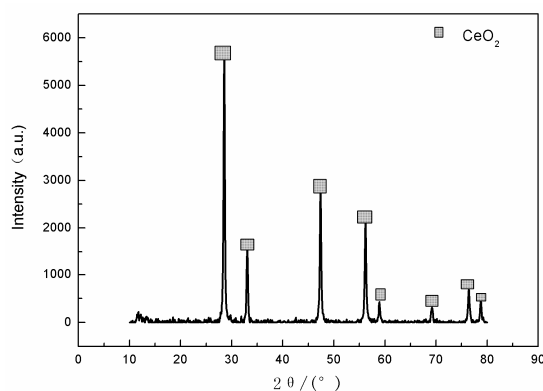


Figure 1a.XRD pattern of A  
图 1a. A 粉体 XRD 谱图

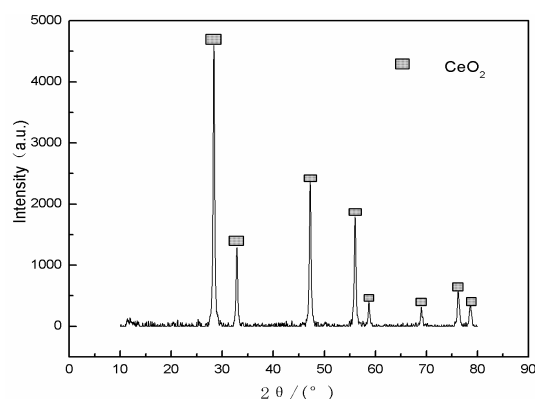


Figure 1b.XRD pattern of B  
图 1b. B 粉体 XRD 谱图

从图 1a 和图 1b 可以看到, A (PH=8) 和 B (PH=2) 的 XRD 谱都只有单一立方萤石结构  $CeO_2$  的衍射峰, 而没有  $Sm_2O_3$  的衍射峰, 表明  $Sm_2O_3$  完全进入了  $CeO_2$  晶格中, 形成了单相  $Sm_2O_3$  掺杂  $CeO_2$  固溶体。同时 A 的衍射峰强度高于 B 的衍射峰强度, 说明 A 的晶化程度好于 B。这是因为在制备电解质凝胶过程中, 与 PH=2 时相比, PH=8 条件下柠檬酸电离更加完全, 与金属离子能够形成更加稳定的络合物, 使得制备的电解质粉体分散更好, 粒度更细, 活性更高, 在相同的热处理制度下, 能够形成更好的晶体结构。

对 A 和 B 粉体进行扫描电镜观察, 结果如图 2 所示。A 粉体以多孔的絮状形态存在, 粉体分散性较好, 粒径比较均匀, 但有些许的团聚存在。B 粉体以颗粒状形态存在, 团聚比较明显, 粒径也较 A 粉体大, 说明 A 粉体分散更好。这是因为在制备电解质凝胶过程

中，与 PH=2 时相比，PH=8 条件下柠檬酸电离更加完全，与金属离子能够形成更加稳定的络合物，使得制备的电解质粉体分散更好，粒度更细。

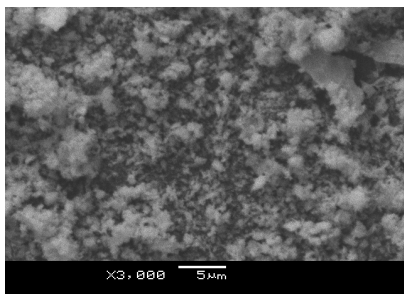


Figure 2a. SEM photo of A  
图 2a. A 粉体 SEM 图

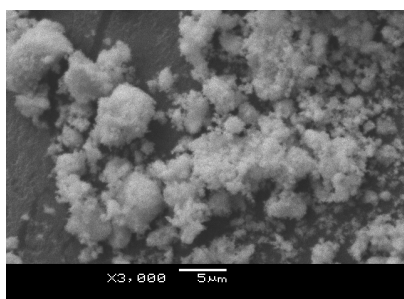


Figure 2b. SEM photo of B  
图 2b. B 粉体 SEM 图

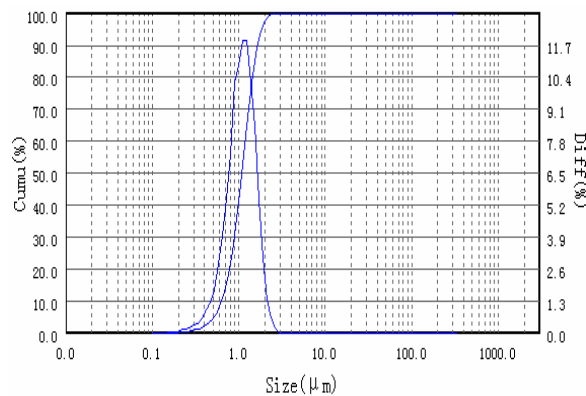


Figure 3b. Particle size distribution of B  
图 3b. B 粉体粒度分布图

(2) B 粉体的中粒径 D 为 1.08  $\mu\text{m}$ ，体积平均径 D 为 1.11  $\mu\text{m}$ ，面积平均径 D 为 0.95  $\mu\text{m}$ ，比表面积为 13.96  $\text{m}^2/\text{Kg}$ 。

粒度分析结果直接说明，A 粉体的粒度更细，分散更好，活性更高。这是因为在制备电解质凝胶过程中，与 PH=2 时相比，PH=8 条件下柠檬酸电离更加完全，与金属离子能够形成更加稳定的络合物，使得制备的电解质粉体粒度更细，分散更好，活性更高。

### 3.2 SDC 电解质粉体的粒度分析

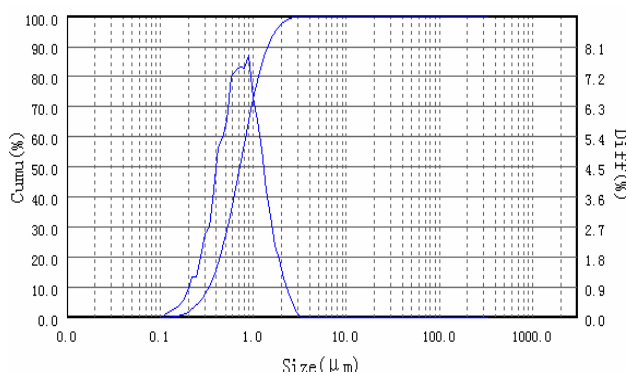


Figure 3a. Particle size distribution of A  
图 3a. A 粉体粒度分布图

(1) A 粉体的中粒径 D 为 0.71  $\mu\text{m}$ ，体积平均径 D 为 0.81  $\mu\text{m}$ ，面积平均径 D 为 0.60  $\mu\text{m}$ ，比表面积为 22.22  $\text{m}^2/\text{Kg}$ 。

### 3.3 氢气/空气 SOFC 性能表征

由于单电池组成材料只有 SDC 粉体不同，所以 A 和 B 电池性能的差异主要是由于 SDC 粉体性能的不同引起的。

#### 3.3.1 开路电压比较分析

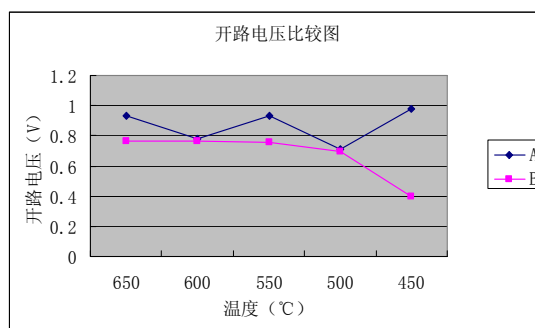


Figure 4. Open circuit voltage comparison chart

图 4. 开路电压比较图

由图 4 可知：

①在 650℃~450℃测试范围内, 电池片随炉降温测试过程中, A 的开路电压  $U_A$  在相同温度下高于 B 的开路电压  $U_B$ 。这是因为与 B 电解质粉体相比, A 电解质粉体粒度更细, 分散更好, 活性更高, 所以在相同热处理制度下, A 电解质层致密性高于 B, 减小了气体穿透电解质层的扩散渗透能力, 提高了阴极和阳极之间的氧分压, 从而开路电压提高。

②在 650℃~450℃测试范围内, 电池片随炉降温测试过程中, 开路电压  $U$  与温度的关系一般与 B 在 600℃~450℃的关系类似, 随温度的降低,  $U$  也随之降低。这是因为随温度的降低, 电解质层致密性降低, 降低了阴极和阳极之间的氧分压, 同时电池的活性降低, 电极、电解质的极化损失以及界面电阻增大, 由此降低了  $U$ 。

③在 650℃~450℃测试范围内, 电池片随炉降温测试过程中, A 和 B 都出现了低温下  $U$  高于高温下  $U$  的情况, A 尤其明显,  $U_A^{450^\circ\text{C}} (0.977\text{V}) > U_A^{550^\circ\text{C}} (0.934\text{V}) > U_A^{650^\circ\text{C}} (0.929\text{V})$ 。这一方面是因为测试短路电流过程中, SOFC 接通, 阳极电子通过外电路流入阴极, 阴极  $\text{O}_2$  得到电子, 加快了向  $\text{O}^{2-}$  的转化, 促进了 SOFC 自身的电化学反应, 降低了极化电阻和界面电阻, 提高了  $U$ 。另一方面是由于掺杂铈基电解质在还原条件下,  $\text{Ce}^{4+}$  被  $\text{H}_2$  还原成  $\text{Ce}^{3+}$  而产生电子电导造成了  $U$  的下降, 而温度降低使得电子电导降低从而提高了  $U$ 。这两方面的原因导致出现低温下  $U$  高于高温下  $U$  的情况。

### 3.3.2 最大功率密度分析

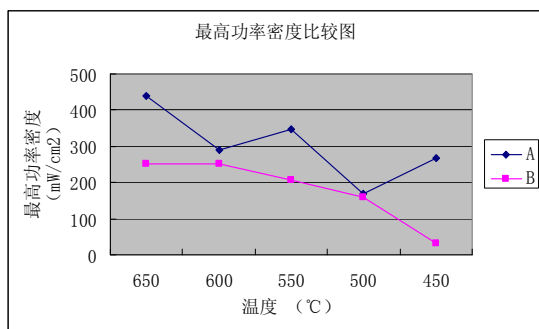


Figure 5. The maximum power density comparison chart  
图 5. 最大功率密度比较图

以开路电压和短路电流密度乘积的四分之一算得最大功率密度。

由图 5 可知:

①在 650℃~450℃测试范围内, 电池片随炉降温测试过程中, A 的最高功率密度  $P_A$  在相同温度下高于 B 的最高功率密度  $P_B$ 。这一方面是因为相同温度下 A 由于电解质层的致密性高于 B 而导致的工作电压高于 B, 另一方面 A 电解质层的活性高于 B 使得电池内阻低于 B。这两方面的原因使得  $P_A$  在相同温度下高于  $P_B$ 。

②在 650℃~450℃测试范围内, 电池片随炉降温测试过程中, 最高功率密度  $P$  与温度的关系一般与 B 在 600℃~450℃的关系类似, 随温度的降低而降低。这是因为随温度的降低, 电解质层的致密性降低导致阴极和阳极之间的氧分压降低, 同时电池的活性降低, 电极、电解质的极化损失以及界面电阻增大, 从而电池工作电压降低, 内阻增大, 所以  $P$  随温度的降低而降低。

③在 650℃~450℃测试范围内, 电池片随炉降温测试过程中,  $P_A^{550^\circ\text{C}} (348.7\text{mW/cm}^2) > P_A^{600^\circ\text{C}} (291.2\text{mW/cm}^2)$ ,  $P_A^{450^\circ\text{C}} (268.8\text{mW/cm}^2) > P_A^{500^\circ\text{C}} (168.1\text{mW/cm}^2)$ ,  $P_B^{600^\circ\text{C}} (252.5\text{mW/cm}^2) > P_B^{650^\circ\text{C}} (251.2\text{mW/cm}^2)$ 。这是由于前文 3.3.1③所述原因导致的低温下工作电压高于高温下工作电压而造成低温下  $P$  高于高温下  $P$  的现象。

### 3.3.3 复合电解质电导率分析

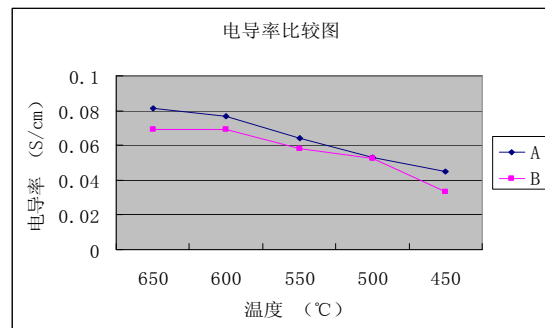


Figure 6. Composite electrolyte conductivity comparison chart  
图 6. 复合电解质电导率比较图

由于阴极材料和阳极材料的电导率较电解质电导率高几个数量级, 所以以开路电压, 短路电流和电解质层厚度估算了复合电解质电导率, 公式为  $\sigma = IL/US$ , 式中  $\sigma$  -电解质电导率, 单位 S/cm;  $I$ -短路电流, 单位 mA;  $L$ -电解质层厚度, 0.04cm;  $U$ -开路电压, 单位 V。

由图 6 可知:



①在 650℃~450℃测试范围内, 电池片随炉降温测试过程中, A 复合电解质电导率  $\sigma_A$  在相同温度下高于 B。这是因为与 B 电解质粉体相比, A 电解质粉体粒度更细, 分散更好, 活性更高, 所以在掺入相同碳酸盐和相同热处理制度下, A 复合电解质的活性更高, 电导率更高。

②在 650℃~450℃测试范围内, 电池片随炉降温测试过程中, 复合电解质电导率  $\sigma$  随温度的降低而降低。这是因为, 温度降低氧空位浓度减小, 同时碳酸盐逐渐由熔融相变为固相, 改变了两相界面, 从而降低了复合电解质电导率。

#### 4 结论

采用柠檬酸盐法在不同 PH 条件下制备钐掺杂氧化铈 (SDC) 电解质。物相、形貌和粒度分析表明, 与 PH=2 相比, PH=8 条件下制备的 SDC 电解质粉体粒度更细, 分散更好, 活性更高。

采用模压法制备了单电池, 在氢气/空气中评价了电池的性能。单电池在 650℃时具有最大功率密度 438.1mW/cm<sup>2</sup>, 达到了固体氧化物燃料电池中温化的要求。计算出的复合电解质最高电导率为 A 复合电解质 650℃下 0.08122 S/cm。

#### References (参考文献)

[1] Liu Ying-Jia, Ding Xi-Feng, Gao Ling, et al. Effect of B-site doping on properties of La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CrO<sub>3</sub> for solid oxide fuel cell interconnector[J]. JOURNAL OF NAN JING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY(Natural Science Edition), 2008,30(6):12-18.

刘颖佳, 丁锡锋, 高凌, 等. B 位掺杂对固体氧化物燃料电池连接材料 La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CrO<sub>3</sub> 性能的影响[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2008,30(6):12-18.

[2] Cho H J, Choi G M. Effect of milling methods on performance of Ni-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> anode for solid oxide fuel cell[J]. Journal of Power Sources, 2008,176(1): 96-101.

[3] BRANDON N P, SKINNER S. Recent advances in materials for fuel cells[J]. Annual Review of Materials Research, 2003,33:183-213.

[4] YAMAMOTO O, ARATI Y, TAKEDA Y. Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia [J]. Solid State Ionics, 1995, 79: 137-142.

[5] Steele B C H, Heinzel A. Materials for fuel-cell technologies[J]. Nature, 2001,414(6 861):345-352.

[6] Gao Zhan, Zhang Ping, Gao Ruifeng, et al. Progress of perovskite cathode for intermediate-low temperature solid oxide fuel cells[J]. NEW CHEMICAL MATERIALS, 2007,35(2):6-8.

高展, 张萍, 高瑞峰, 等. 钙钛矿型中低温固体氧化物燃料电池阴极材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2007,35(2):6-8.

[7] Zhang Xiaolin, Sheng Jianjun, Li Shuangbao, Lin Feng. Progress of Perovskite Cathode for Intermediate-Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells[J]. Gdchem, 2008,35(11):39-41.

张小林, 盛建军, 李双保, 林峰. 钙钛矿型中低温固体氧化物燃料电池阴极材料研究进展[J]. 广东化工, 2008,35(11):39-41.

[8] Zhu B, Liu X R, Zhou P, et al. Innovative solid carbonate ceramic composite electrolyte fuel cells[J]. Electrochem Commun, 2001,3(10):566-571.

[9] Fu Q X, Zha S W, Zhang W, et al. Intermediate temperature fuel cells based on doped ceria-LiCl-SrCl<sub>2</sub> composite electrolyte[J]. J Power Sources, 2002,104(1):73-78.

[10] Zhu B. Advanced hybrid ion conducting ceramic composites and applications in new fuel cell generation[J]. Key Eng Mater, 2005,280-283(1):413-418.

[11] Huang J B, Mao Z Q, Liu Z X, et al. Performance of fuel cells with proton-conducting ceria-based composite electrolyte and nickel-based electrodes[J]. Power Sources, 2008,175(1):238-241.

[12] YU Hong-hao, GAO Wen-yuan, SUN Jun-cai. Preparation and properties of composite doped cobalt ferrite[J]. BATTERY BI-MONTHLY, 2005,35(2): 185-187.

于洪浩, 高文元, 孙俊才. 复掺杂钴铁酸盐的制备及性能[J]. 电池, 2005,35(2): 185-187.