

固体氧化物燃料电池电解质材料的研究

李 静 刘阿鹏

(山西工程技术学院, 阳泉 045000)

摘 要 固体氧化物燃料电池(SOFC)作为一种新兴的绿色能源得到了广泛的关注,电解质作为关键材料,直接影响着电池的性能。分别介绍了 SOFC 常见的几种电解质材料,并分析了其各自的优缺点,低温化是 SOFC 的发展趋势,低温化不仅能降低成本,而且可以提高电池长期运行的稳定性,钙钛矿材料因其独特的优势有望成为低温化 SOFC 的首选材料。

关键词 固体氧化物燃料电池,钙钛矿结构电解质,离子电导率

中图分类号 TM911.4

文献标识码 A

文章编号 1006-3536(2021)05-0056-04

DOI 10.19817/j.cnki.issn 1006-3536.2021.05.013

Research on electrolyte material for solid oxide fuel cells

Li Jing Liu A'peng

(Shanxi Institute of Technology, Yangquan 045000)

Abstract Solid oxide fuel cells (SOFCs) have received widespread attention as an emerging green energy source. Electrolytes, as key materials, directly affect battery performance. Several common electrolyte materials of SOFCs were introduced, and analyzed their advantages and disadvantages. The development trend of SOFCs was low temperature, which can not only reduce the cost, but also improved the long-term operation stability of the battery. Perovskite material was expected to become the preferred material for low temperature SOFCs due to its unique advantages.

Key words solid oxide fuel cell, perovskite structure electrolyte, ionic conductivity

燃料与我们的生活息息相关,从一开始的植物燃料阶段,到现在的以煤、石油和天然气为主的化石燃料阶段。虽然其我们的生活方便提供了便捷,但由此引发的环境问题也令人担忧。一方面当燃料燃烧不充分时,会产生大量的氮氧化物、粉尘、一氧化碳等污染环境;另一方面,化石燃料资源有限。因此燃料电池因其高利用率与低污染排放的优点成为研究的重点。

燃料电池的高利用率是因为其能够把燃料中所含的化学能直接转换为电能,中间不经过燃烧过程,因而不受卡诺循环的限制^[1],而低排放是因为其排放物大部分是水。因此,燃料电池可以改善空气污染的情况,给人类一片洁净的天空。燃料电池按电解质分类可以分为五类^[2],分别为碱性燃料电池

(AFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、与磷酸燃料电池(PAFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)。目前,不同种类的电池发展阶段不同,其中,固体氧化物燃料电池是一种新兴的能源系统,被称为第三代燃料电池,其采用陶瓷电解质,具有燃料适用范围广、余热利用高,成本低等独特的优势^[3-5],被视为 21 世纪绿色能源的最佳方案之一。

1 固体氧化物燃料电池

图 1 为固体氧化物燃料电池工作原理图。由图可见,固体氧化物燃料电池组件主要由阴极、阳极、电解质这 3 部分组成,其中,阴极和阳极为多孔结构,而中间的电解质是致密结构,在阴极,氧化剂

收稿日期:2020-02-05;修回日期:2021-02-02

基金项目:山西省高等学校科技创新计划(2019L0988);山西工程技术学院“1331 工程”校内培育项目(2019XF-04);阳泉市应用基础科研项目(2019G24)

作者简介:李静(1989-),女,硕士,讲师,主要研究方向为固体氧化物燃料电池,E-mail:1102826779@qq.com。

(O_2)接受电子,发生还原反应^[6-7]后变成氧离子,燃料(如 H_2)在阳极发生氧化反应,释放电子到外电路,相应的电极反应如式(1)~(3)所示。

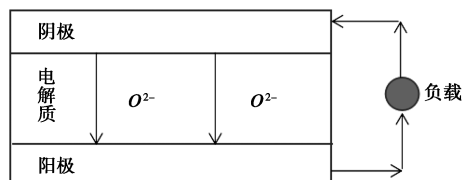
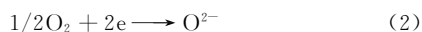


图1 固体氧化物燃料电池工作原理示意图

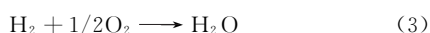
阳极：



阴极：



总的反应：



从阳极到阴极的电子流产生直流电,可供给外电路的负载,实现了对外供电,而电解质内部则进行氧离子输运,可以看出氧离子从阴极经电解质输运到阳极。

2 固体电解质简介

电解质作为核心部件,其主要作用是传导离子,在阴极和阳极间形成导电通路。固体氧化物燃料电池对电解质的要求是比较高的,一般应具备如下的特征:(1)在运行温度下具有较高的离子电导率(在1000℃时大于0.1S/cm),可忽略的电子电导率(在1000℃时小于 10^{-3} S/cm),这样可以保持电池的顺利工作;(2)氧化性气氛和还原性气氛下应具有一定的稳定性以及良好的致密性;(3)电解质应与阳极和阴极的热膨胀系数相匹配,使电解质与电极接触良好,以免发生开裂和脱落等现象;(4)较高的机械强度和较低的价格。目前,研究比较多的电解质分别有萤石结构的氧化物电解质,钙钛矿结构的氧化物电解质,钎酸镧(LAMOX)系电解质。

2.1 具有萤石结构的氧化物电解质

萤石结构氧化物是由阴离子构成的简单立方点阵处于按面心立方密堆积的阳离子晶格内,阴离子占据全部四面体空隙,而全部的八面体空隙空着,这种结构为氧离子在晶格中扩散提供了传输通道。从离子学研究发展的历史角度来看,具有萤石结构的氧离子导体是研究最早最深入的一类氧离子导体,其主要种类有 ZrO_2 基电解质、 Bi_2O_3 基电解质和 CeO_2 基电解质材料。

2.1.1 ZrO_2 基电解质

稳定的 ZrO_2 是固体氧化物燃料电池电解质材料中最常见的类型,也是研究时间最长的电解质材料,其中应用最广泛的是 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ)。纯 ZrO_2 一方面由于其氧离子导电率很低,与电解质材料的要求不符;另一个方面是其在相转变过程会引起较大的体积变化,导致基体开裂,电池工作寿命缩短。因此,纯 ZrO_2 无法作为燃料电池的电解质。低价氧化物的掺杂可将其结构稳定在立方相,避免相变的发生。还能在一定程度上提高 ZrO_2 中氧空位的浓度,从而使其离子导电能力得到提高,满足固体氧化物燃料电池中电解质材料的要求。从实际应用的方面考虑,因 Y_2O_3 的取材更为广泛和价格便宜,因此 YSZ 是固体氧化物燃料电池的常用电解质。但 ZrO_2 基电解质存在的主要问题是随着温度的降低,其电导率逐渐减小,从而限制了其中温固体氧化物燃料电池中的应用。近年来,有研究报道 Sc 掺杂 ZrO_2 具有更高的氧离子电导率和更低的电导活化能^[8-9],但其成本太高,不适合实际应用。

2.1.2 Bi_2O_3 基电解质

各种固体电解质材料中, Bi_2O_3 基电解质材料具有最高的离子导电性,在700℃时超过0.1S/cm^[10-12],500℃时超过0.01S/cm,其电导率比YSZ高一个数量级,且与 ZrO_2 电解质相比,与电极之间的界面电阻更小。但是 Bi_2O_3 基电解质材料存在以下两方面的缺点。一是 Bi_2O_3 基电解质材料在低氧分压下极易被还原,在燃料两侧还原出的细小金属铋微粒使表面变黑,减小了离子电导率。另外,掺杂的 Bi_2O_3 基电解质材料在低于700℃时,呈热力学不稳定状态,经长时间退火后,会有立方菱方相变出现,而菱方相导电性能很差。此外,这种材料还有一个严重的缺点,就是离子导电的氧分压范围较小,在低氧分压下, Bi_2O_3 易被还原。因此,如何在低氧分压范围内保持 Bi_2O_3 的稳定性是今后的研究重点。

2.1.3 CeO_2 基电解质

纯 CeO_2 从室温到熔点具有与 YSZ 相同的萤石结构,不需要再进行稳定化^[13],但是,纯 CeO_2 电导率较低。有报道称,将碱土金属氧化物掺入可提高电导率,掺杂的 CeO_2 基电解质的电导率一方面取决于掺杂离子的半径,掺杂离子的半径与 Ce^{4+} 越相近,电导率越高,因此,常见的掺杂氧化物为

Gd_2O_3 与 Sm_2O_3 ; 另一方面取决于掺杂离子的浓度, 掺杂量较少时, 电导率会随着掺杂量增加而增大, 当掺杂量超过一定的浓度时会造成氧空位载流子浓度下降从而会降低电导率。但 CeO_2 基材料的缺点是离子导电性范围较窄, 在还原气氛下 Ce^{4+} 部分将被还原为 Ce^{3+} , 而产生电子电导率, 同时在 Ce^{4+} 离子还原为 Ce^{3+} 的过程中, 离子半径也会增大, 晶格膨胀会影响电池的性能^[14-16]。目前, 解决这个问题的思路是在掺杂 CeO_2 电解质的阳极或者阴极侧添加一个纯氧离子导体阻隔层。

2.2 具有钙钛矿结构的氧化物电解质

钙钛矿的化学式可以用 ABO_3 表示, 理想的钙钛矿属于 $\text{Pm}3\text{m}$ 空间群, 如图 2 所示。由图可见, A 位离子与氧离子排列成密堆积结构, B 位离子处于氧八面体中央位置, 离子之间接触紧密, 相互作用强, 结构比较稳定^[1], 并且能够容忍 A 位和 B 位离子半径的较大变化, 因此在 A 位或 B 位进行低价态阳离子的掺杂后, 由于电中性的要求, 可以形成较高浓度的氧空位, 为氧离子的运输提供了更多的通道。因此, 在探索新的氧离子导体电解质时, 钙钛矿成为了固体氧化物燃料电池的候选材料。在氧离子跃迁过程中, 一般来说, 氧离子会通过由两个 A 和一个 B 构成的三角形通道, 即氧离子沿 BO_6 八面体的边走最直接的直线跃迁到最邻近的空位, 因此 BO_6 八面体的倾斜程度会影响材料的电导率。

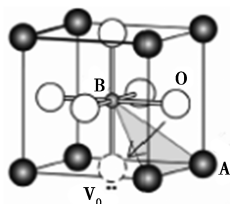


图 2 理想的钙钛矿结构图

自从日本的石原达己博士发现掺杂的 LaGaO_3 这种新型的离子导电材料后, 人们对钙钛矿型氧化物电解质进行了深入研究。掺杂 LaGaO_3 的电导率与 A 位掺杂碱土阳离子种类密切相关, 有文献报道 LaGaO_3 的电导率主要取决于 La 位掺杂碱土金属阳离子, 而且遵循 $\text{Sr} > \text{Ba} > \text{Ca}$ 的规律^[17-19], 因此 Sr 是 LaGaO_3 中 La 位最适合的掺杂元素。这是因为离子电导率与晶格中的应力状态有关, 无应力的晶格会有较高的离子电导率。在理想的钙钛矿结构中, A 位离子的大小应与氧离子的大小一致, 这就意味着 A 位阳离子的半径为 $1.4\text{\AA}$ 。这就解释了为什

么 La^{3+} ($r=1.36\text{\AA}$) 和 Sr^{2+} ($r=1.44\text{\AA}$) 是最合适的 A 位离子。

在 A 位掺杂 Sr, 当 Sr 含量超过 10% 时, Sr 在 LaGaO_3 中的固体溶解度会下降, 这是由于杂相 SrGaO_3 和 La_4SrO_7 的生成所致。除了 A 位掺杂, 也可对 B 位进行掺杂, 研究发现, 在 Ga 位掺杂 Mg 对电导率的提高有明显的作用, 随着 Mg 掺杂量的增加, 离子电导率会进一步提高。实验发现, 在 800°C 时, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ 电导率为 0.17 S/cm ^[20] (其中, $x=0.2, y=0.17$), 600°C 时的氧离子电导率为 0.03 S/cm , 高于相同条件下 YSZ 的电导率, 这使其受到了广泛的关注。一般来说, 电导率的影响因素还与导电活化能有关, 活化能越低越有利于氧离子的跃迁, 掺杂 Sr 和 Mg 对导电活化能有着不同的影响, 增加 Sr 的掺杂量会降低导电活化能。与此相反, 增加 Mg 的掺杂量会使电活化能增大, 这种差异与两种离子的离子半径/电荷比的不同有关, 合适的掺杂比例有利于电导率的提高。

但 Sr、Mg 掺杂镓酸镧 (LSGM) 固体电解质的缺点在于很难合成纯相, 并且其导电活化能较高, 限制了其在中低温下的使用, 目前解决此问题的方法主要有两种, 一种是在 A 位掺杂半径较小的 Sm^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Nd^{3+} (相对于 La^{3+} 离子半径) 降低导电活化能从而提高电池的性能; 另一种方法是寻求新的制备方法, 传统的固相法很难合成纯相, 这有可能是因为在样品烧结的过程中, 温度太高导致粉体团聚造成的, 而溶胶-凝胶法的过程中有很多不可控的变量, 这些都会影响最终电解质的电导率, 有报道称^[21], 高温高压法可以降低样品的合成温度, 缩短反应时间, 并在高压下可使原子堆积紧凑, 从而提高对称性, 有利于电导率的提高。

2.3 LAMOX 系电解质

在 2000 年, 随着 Lacorre 的 LPS 理论的提出, 一种新的氧离子导体 ($\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$) 走进了人们的视野^[22]。对 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 晶格的结构进行分析得到其氧空位浓度高达 41%, 正是由于如此高的氧空位浓度, 使氧离子在跃迁的过程中方向可以是三维的, 使其成为了中温条件下具有较高电导率的氧离子导体, 研究表明, 其电导率 (800°C 达到了 0.06 S/cm) 高于相同条件下 YSZ 的电导率。但其缺点在于 580°C 时, 会有结构相变, 解决此问题的方法是在 La 位与 Mo 位进行掺杂可抑制相变, 保持其高温导电相到较低温度, 从而提高该类型氧离子导体的实际

应用范围。此电解质另一个需要改进的问题是这种电解质材料易与电极发生化学反应,寻找合适的电极材料是研究的重点。

3 结语与展望

固体氧化物燃料电池的中低温发展是今后的发展方向,寻找合适的电解质材料是关键,此电解质在中低温不仅要有高的离子电导率,而且得具有长期的稳定性。经过上面的分析可知,掺杂的 ZrO_2 基电解质由于成本太高,不适合实际应用; Bi_2O_3 基电解质由于稳定性欠佳,到目前为止没有得到应用; CeO_2 基材料的缺点是离子导电性范围较窄,并且在还原气氛下 Ce^{4+} 部分将被还原为 Ce^{3+} ,引入了电子电导率,降低能量转化率; $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ 电解质在 580°C 有结构相变,并且其易与电极发生反应限制了它的发展;相比之下,钙钛矿结构的 LSGM 在中低温下具有较高的离子电导率,通过适当的合成方法或掺杂可使其性能进一步优化,有望成为中低温固体氧化物燃料电池电解质的首选材料,从而推动固体氧化物燃料电池的商业化发展。

参考文献

- [1] 王绍荣,肖刚,叶晓峰.固体氧化物燃料电池[M].武汉:武汉大学出版社,2013,3-48.
- [2] Godenough J B. Oxide-ion electrolytes[J]. Annual Review of Materials Research, 2003, 33(1): 91-128.
- [3] Fergus J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells[J]. J Power Sources, 2006, 162(1): 30-40.
- [4] Sannan Yousaf Toor, Eric Croiset. Reducing sintering temperature while maintaining high conductivity for SOFC electrolyte: copper as sintering aid for samarium doped ceria[J]. Ceramics International, 2020, 46: 1148-1157.
- [5] 苏峰. 质子导体固体氧化物燃料电池的低温化研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.
- [6] Thangadurai V, Weppner W. Synthesis and electrical properties of K- and Pr-substituted LaGaO_3 and LaInO_3 perovskites[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(12): A1294-A1301.
- [7] Kajitani M, Matsuda M, Hoshikawa A, et al. In situ neutron diffraction study on fast oxide ion conductor LaGaO_3 -based perovskite compounds[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(16): 4235-4243.
- [8] Devanathan R, Thevuthasan S, Gale J D. Defect interactions and ionic transport in scandia stabilized zirconia[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2009, 11: 5506-5511.
- [9] Sarat S, Sammes N, Smimova A. Bismuth oxide doped scandia-stabilized zirconia electrolyte for the intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. Journal of Power Sources, 2006, 160: 892-896.
- [10] Kington J, Randle T H, Drennan J. Investigation of electrical conductivity as a function of dopant-ion radius in the systems $\text{Zr}_{0.75}\text{Ce}_{0.08}\text{M}_{0.17}\text{O}_{1.92}$ ($\text{M} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Sc}$)[J]. Solid State Ionics, 2002, 149: 89-98.
- [11] Takahashi T, Iwahara H, Nagai Y. High oxide ion conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO , CaO or La_2O_3 [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1972, 2(2): 97-104.
- [12] Miyayama M, Nishi T, Yanagida H. Oxygen ionic conduction in Y_2O_3 -stabilized Bi_2O_3 and ZrO_2 composites[J]. Journal of Materials Science, 1987, 22(7): 2624-2628.
- [13] 方俊鑫, 殷之文. 电介质物理学(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 1989, 45-50.
- [14] Wang S, Katsuki M, Hashimoto T, et al. Expansion behavior of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2.0-0.5y-\delta}$ under various oxygen partial pressures evaluated by HTXRD[J]. Journal of Electrochemical Society, 2003, 150: 952-958.
- [15] Mogensen M, Sammes N M, Tompsett G A. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria[J]. Solid State Ionics, 2000(129): 63-94.
- [16] Steele B C H. Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500°C [J]. Solid State Ionics, 2000, 129: 95-110.
- [17] Ishihara T, Matsuda H, Takita Y. Doped LaGaO_3 perovskite-type oxide as a new oxide ionic conductor[J]. J Am Chem Soc, 1994, 116: 3801.
- [18] Steveson J W, Armstrong T R, Weber W J, et al. Processing and electrical properties of alkaline earth-doped lanthanum gallate[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(10): 3613.
- [19] Mok C S, Ki T L, Kim S, et al. Oxygen ion conductivity and cell performance of $\text{La}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{Ga}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ [J]. Solid State Ionics, 2000, 131: 221.
- [20] Huang K, Goodenough J B. A solid oxide fuel cell based on Sr- and Mg-doped LaGaO_3 electrolyte: the role of a rare-earth oxide buffer[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 303-304: 454-464.
- [21] 师伟丽. Pr 掺杂对 $\text{La}(\text{Sr})\text{Ga}(\text{Mg})\text{O}_3$ 电学性质的影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [22] 王先平. 钨酸钨系新型氧离子导体的氧离子扩散和导电机理研究[D]. 合肥: 中国科学院研究生院(固体物理研究所), 2003.