

具有复合电解质的低温固体氧化物燃料电池研究进展

周晓亮, 钱佳琪, 刘立敏, 崔学严, 陈春玉, 涂容陈, 赵罗蒙, 沈翰文, 吴雨欣

(西南石油大学化学化工学院, 成都 610500)

摘 要: 高温固体氧化物燃料电池(SOFC)的低温化对于解决材料的稳定性、提高系统运行寿命和降低电池成本具有重要的意义, 已成为近几年的研发热点。在实现 SOFC 低温化方面, 目前国内外研究学者提出了不同的解决策略。综述了低温固体氧化物燃料电池(LT-SOFC)中复合电解质的研究进展, 其包括引入碳酸盐材料作为第二相进行复合, 构建类熔融碳酸盐固体氧化物燃料电池; 引入过渡金属氧化物材料作为第二相进行复合, 制备单组分燃料电池消除电极与电解质界面电阻提高电池性能, 尤其是全氧化物复合电解质提高电池稳定性策略; 引入半导体材料复合进一步提升 LT-SOFC 的电化学性能等几个方面。最后阐述了通过制备新型纳米复合材料进一步提升电解质离子电导率, 改善界面接触问题以及探索新的电极材料对 LT-SOFC 电化学性能的影响。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 低温化; 复合电解质; 纳米材料

中图分类号: TM911.4 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2022)07-2015-09

网络出版时间: 2022-05-30



Progress on Low-Temperature Solid Oxide Fuel Cell with Composite Electrolyte

ZHOU Xiaoliang, QIAN Jiaqi, LIU Limin, CUI Xueyan, CHEN Chunyu, TU Rongchen,

ZHAO Luomeng, SHEN Hanwen, WU Yuxin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Reducing the operational temperature for high-temperature solid oxide fuel cell (SOFC) is of great significance to improve the stability of materials, increase the operation life of the system and reduce the fabrication and operation cost of the cell. This aspect has therefore attracted recent research attention. So far, different research strategies were proposed to reduce the operational temperature. This review represented recent research progress on the composite electrolyte in low-temperature solid oxide fuel cell (LT-SOFC). The carbonate materials as the second phase for composite preparation of molten carbonate-like SOFCs and the transition metal oxide materials as the second phase for composite preparation were introduced. The single-component fuel cell for eliminating the interface resistance between electrode and electrolyte and improving the fuel cell performance and the stability of the peroxide composite electrolyte was elaborated. The semiconductor composites to enhance LT-SOFC's electrochemical performance were described. In addition, this review also represented the preparation of novel nanocomposites to further enhance the electrolyte ionic conductivity and the interfacial compatibility, and the explorations of the electrochemical performance of LT-SOFC with respect to the effect of novel electrode materials.

Keywords: solid oxide fuel cell; low temperature; composite electrolyte; nanomaterials

世界经济的高速发展伴随资源的高速消耗, 其中能源危机一直是人类社会必须面临的问题之一, 这使得科学界致力于开发先进、绿色的能源材料以及高效、清洁的能源转化方式来满足现有的能源需求。由于城市化建设的加快和人口过剩, 预计

2035 年全球能源需求将每年增长 1.2%, 其中电力的来源主要依赖于消耗化石燃料资源^[1], 传统化石资源的利用方法如直接燃烧有效转化率较低, 往往不足 35%。温室气体往往伴随着化石能源的使用而产生, 使得环境形势日趋严峻, 不利于实现国家制

收稿日期: 2021-11-08。 修订日期: 2021-12-25。

基金项目: 国家自然科学基金(21875056, 22075231); 四川省重点研发项目(省院省校科技合作)(2020YFSY0026, 2021YFSY0022)。

第一作者: 周晓亮(1978—), 男, 博士, 研究员。

Received date: 2021-11-08. Revised date: 2021-12-25.

First author: ZHOU Xiaoliang (1978—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: xlzhou-swpu@sina.com

定的碳中和碳达峰的目标。随着化石燃料的供应量持续减少,除了寻找新的清洁能源外,还必须将可用的能源更加高效地使用摆在重要地位^[2–3]。随着绿色经济与可持续发展时代的到来,燃料电池技术作为一种新型高效率的能源转换技术受到广泛研究^[4–5]。具体而言,燃料电池是一种发电装置,它接纳外部的燃料气以及氧化剂,为二者的反应提供场所并释放出电子,产生电流^[6]。相比于传统的发电行业,燃料电池发电因为不存在燃烧过程^[7],不受 Carnot 循环效应限制,使得能量转换效率大大提高。

对于发展绿色低碳经济而言,氢能是最为清洁

的新能源之一。在燃料电池系统发电时,如果以氢气作为燃料,反应生成物只有水,这一过程不存在温室气体与污染物的排放^[8]。此外,世界各国政府为了响应低碳减碳号召,均出台了大力发展新能源汽车的政策。所以,在未来的能源体系中,燃料电池将有很大的发展空间。另外,燃料电池应用场景涉及范围很广,如小型家庭热电联产,大型分布式发电装置以及电动汽车领域等^[9]。

常见的燃料电池分类,优劣势以及应用领域如表 1 所示,可以发现固体氧化物燃料电池(SOFC)比其他类型的燃料电池更高效,所用材料成本更低,商业化价值较高^[10–11]。

表 1 常见的燃料电池分类,优劣势以及应用领域

Table 1 Common fuel cell classification, advantages and disadvantages, and application areas

Type	Electrolyte	Carrier	Operating temperature/°C	Fuel	Efficient	Application field	Shortcoming
AFC	Potassium hydroxide solution	OH ⁻	100–250	Hydrogen	45%–60%	Aerospace	Easily reacts with CO ₂ in the air
PAFC	Phosphoric acid solution	H ⁺	200	Hydrogen, reformat gas	35%–40%	Special demand power supply, regional power supply.	High cost, such as CO poisoning and acid corrosion
PEMFC	Proton exchange membrane	H ⁺	50–100	Hydrogen, methanol	40%–60%	Automotive and portable power	High cost and difficult design
MCFC	Molten carbonate	CO ₃ ²⁻	600–700	Hydrogen, carbon monoxide	45%–60%	District power supply	Carbonate is volatile and a short lifespan
SOFC	Solid H ⁺ /O ²⁻ conductor	H ⁺ /O ²⁻	400–1 000	Hydrogen, methane	45%–60%	Residential power supply, portable power supply	High starting temperature

AFC: Alkaline fuel cell; PAFC: Phosphoric acid fuel cell; PEMFC: Proton exchange membrane fuel cell; MCFC: Molten carbonate fuel cell; SOFC: Solid oxide fuel cell.

根据工作温度,SOFC 可分为 3 种类型^[12]。工作在 800~1 000 °C 的 SOFC 被称为高温固体氧化物燃料电池(HT-SOFC),其中氧化钇稳定的氧化锆(YSZ)常用作高温下的电解质,在 1 000 °C 时电导率可达 0.1 S/cm,同时能稳定 5 000 h 运行性能不衰减。然而,高温对燃料电池内部材料提出了更高的要求,高温导致系统变得很复杂,同时制造成本也会增加,降低了系统的稳定性以及使用寿命;高温同样使得 SOFC 启动时间过长,影响使用效果。由于新材料的发展,在 600~800 °C 运行的 SOFC 已经出现,并被称为中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC),对 LaGaO₃ 材料进行掺杂改性常被用作这一温度段的电解质,例如将一定含量的 Mg 和 Sr 元素掺入其中获得 La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}(LSGM)电解质,700 °C 条件下电导率可达 0.08 S/cm^[13],但是单相的 LSGM 难以制备,经常伴随有次生相出现从而导致性能下降,与电极的兼容性也会限制其应用,如它会与 NiO 反应生成不导电的 LaNiO₃ 相。中温段常用的电解质

还有 YSZ 材料,但它相对应用于高温燃料电池来说离子电导率有所降低,为了获得高离子电导率而去制作更薄的电解质层,制备成本相对更高。

由于国外 HT-SOFC 已经接近商业化,为了降低成本,目前的研究主要集中在寻找新的材料,以将 SOFC 的工作温度降低到 600 °C 以下,这被称为低温固体氧化物燃料电池(LT-SOFC)。随着 SOFC 工作温度的降低,材料的导电性也会随之下降^[14],这是降低工作温度和提高这些器件性能之间的一个问题和矛盾。低温化对 SOFC 电解质提出了更高的要求,它必须在低温范围内具有较高的离子电导率以及较低的电子电导率,同时还需在工作温度下与电极具有良好的接触以确保不会产生脱落和剥离等情况。面对商业化的高性能、低消耗以及长期稳定性好的要求,LT-SOFC 启动时间短,通过对密封材料的改进能够提高电池的热循环耐受性,当然更加低的温度能够有效的降低衰减率。LT-SOFC 的易制备、低消耗、成本低且绿色节能等优点充分符合当

今高质量和绿色环保的发展理念。面对国家的 2030 碳达峰, 2060 碳中和计划以及能源战略布局, 对于开发在低温条件下具有高性能低成本的固体氧化物燃料电池显得尤为重要。

1 多相复合电解质低温燃料电池

氧化铈基电解质在低温下具有较高的离子导电性, 因此在研究中被广泛作为可能的替代电解质。 CeO_2 是一种萤石结构材料, 纯的 CeO_2 离子电导率很低, 通过进行掺杂异价金属离子增加氧空位的形式来提高材料的电导率, 在中低温具有较高的氧传输能力^[15]。电导率随着掺杂的量增加先增加后减小, 所掺杂离子半径越接近于 Ce^{4+} 电导率越高, 其中常用的掺杂元素为钐(Sm)以及钆(Gd)等, 在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 钆掺杂的氧化铈(GDC)以及钐掺杂的氧化铈(SDC)的电导率能达到 0.01 S/cm , 然而在还原性气氛中会出现铈离子价态转变, 铈离子从 4 价转变成 3 价, 从而出现电子电导的现象, 导致开路电压降低。因此, 掺杂氧化铈基(DCO)电解质更加适用于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的低温段。但是, 随着温度的降低, 必定会存在着电解质电导率下降的问题, 为了应对这种情况, 可以往铈氧化物基电解质添加其他材料进行复合, 提高两相或多相复合电解质的离子电导率。

1.1 复合碳酸盐电解质燃料电池体系

由于 CeO_2 基氧化物在还原性气氛下存在着电子电导现象从而导致电池开路电压低, 电化学性能差, 可以往里面掺入碳酸盐材料使得氧化铈基材料在还原性气氛一侧的还原问题得到改善。引入的碳酸盐材料在低温区段会变成熔融态, 与氧化铈基材料形成 1 个核壳结构, 该结构能有效抑制部分氧化铈基材料被还原而产生的电子电导^[16]。常用的碳酸盐材料有 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 等。碳酸盐通过与氧化铈基材料的混合形成两相界面, 为离子的高速传导提供通道, 使得电解质内部形成一种混合离子传输机制, 传导离子不仅包含 O^{2-} , 还有 H^+ 以及 HCO_3^- ^[16-17]。Zhao 等^[18]通过实验分析证实了这种碳酸铈盐内部传输机制并作出分析模型图。如图 1a 所示, 在阳极一侧, H_2 解离并失去电子转化为质子, 并在熔融碳酸盐中的 CO_3^{2-} 作用下迁移到阴极。而阴极侧的 O_2 也会被解离并获得电子转化为氧离子, 通过 SDC 相以及碳酸盐相的氧空位进行传导至阳极侧。作者同样也分析了当阴极气体侧变更为含部分 CO_2 的 O_2 时电池的电化学性能随着 CO_2 含量的增加而降低, 内部传导机制如图 1b 所示, 由于阴极

侧 CO_2 的加入, 导致内部离子的传输通道有一部分被 CO_3^{2-} 占用且传输极快, 使得复合电解质离子电导率降低, 电化学性能相应降低。因为此时的 CO_3^{2-} 在内部属于熔融态的液相扩散传输, 是影响氧离子与质子的传输的关键因素。故得出这种燃料电池阴极气氛使用 O_2 时电化学性能更优。

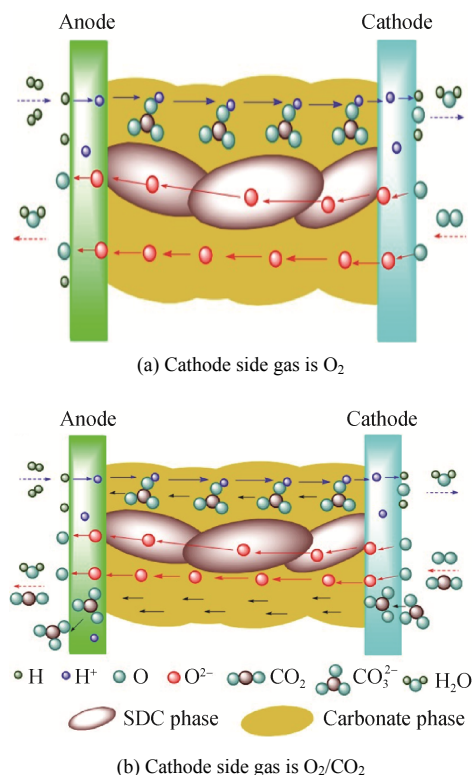


图 1 复合 CeO_2 (SDC) 碳酸盐电解质内部离子传导模型^[18]
Fig. 1 Ion conduction model inside composite CeO_2 (SDC) carbonate electrolyte^[18]

Zhao 等^[19]通过将碳酸钠与 SDC 用一步共沉淀法制成 Na_2CO_3 -SDC, 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 电池功率密度最大可达 730 mW/cm^2 , 且在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 也能保持最大功率密度为 250 mW/cm^2 , 为温度的进一步降低提供了可能。Raza 等^[20]通过将六水硝酸铈, 六水硝酸钆以及过量碳酸钠溶解最终通过煅烧等手段制备得 Na_2CO_3 -GDC, 作为电解质, 然后用 $\text{Zn}_{0.6}\text{Fe}_{0.1}\text{Cu}_{0.3}/\text{GDC}$ 作为复合阳极, 可在 $570\text{ }^\circ\text{C}$ 获得最大功率密度为 980 mW/cm^2 , 在 $550\text{ }^\circ\text{C}$, 该复合阳极也比传统的 Ni-GDC 复合阳极性能更优。

经过研究人员的不断探索, 发现二元以及三元复合碳酸盐材料熔点更低, 离子电导率能得到显著提高。Huang 等^[21]对 SDC 与碱金属碳酸盐复合电解质进行系统探究, 分别用 SDC 与 20%(质量分数)的 $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 、 $(\text{Li}/\text{K})_2\text{CO}_3$ 以及 $(\text{K}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 混合, 其中碳酸盐中各金属元素的摩尔比为 1:1, 通过使用

NiO 复合阳极以及 LiNiO_2 复合阴极构成全电池对其 500~600 °C 电化学性能进行探究, 研究发现当 SDC 与 $(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3$ 复合时, 在 600 °C 获得最大功率密度 $600 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 随着温度降低, 功率密度随之减小, 但在 500 °C 仍可达到 $450 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。但当与 $(\text{Li}/\text{K})_2\text{CO}_3$ 复合时在 550 °C 获得最大功率密度约 $550 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 作者经测试发现 3 种电池对应的开路电压均低于 1 V, 原因一是不够致密的电解质层, 二是 SDC 的还原所带来内部部分电子传导。

适量碳酸盐材料的引入能有效提高电解质离子电导率, 而过多则会破坏内部离子传输平衡以及结构稳定性导致电池性能下降。Chen 等^[22]采用先制备 SDC, 而后将不同比例的 Li_2CO_3 和 Na_2CO_3 混合球磨一段时间制备 $\text{SDC}-(\text{Li}/\text{Na})_2\text{CO}_3(\text{SSC})$, 其中金属元素 $n(\text{Li}):n(\text{Na})=52:48$ 。研究发现, 随着碳酸盐含量的增加, 开路电压逐渐上升并趋于稳定, 燃料电池的最大功率密度先增加后减小, 当质量分数为 20% 时, 550 °C 条件下功率密度最高可达 $600 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。

Khan 等^[17]通过使用 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 以及 K_2CO_3 均匀混合, 其中以 $n(\text{Li}):n(\text{K}):n(\text{Na})=32.1:34.5:33.4$ 获得碳酸盐的混合物 $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$, 随后将该混合物与 SDC 以不同比例进行混合获得两相混合材料, 研究发现尽管电导率随着 $(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ 质量分数增加而增加, 在 600 °C 时, 当质量分数为 45% 可达 $0.72 \text{ S}/\text{cm}$, 但高含量负载会导致电解质不稳定。当采用 $35(\text{LiNaK})_2\text{CO}_3$ -65SDC 作为电解质时, 在 600 °C 的离子电导率可达 $0.55 \text{ S}/\text{cm}$, 同时具有良好的结构稳定性。与 NiO 复合阳极以及 LSCF 复合阴极组成燃料电池时, 在 550 °C, 获得最大功率密度 $801 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 其中开路电压稳定在 1.1 V。温度降低至 500 °C 时, 电池欧姆电阻只有 $0.155 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

为了制备能在更低温度下运行的高性能燃料电池, Jing 等^[23]通过两步合成方法制备了无掺杂的 $\text{CeO}_2-(\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.26}\text{K}_{0.24})_2\text{CO}_3$ 。经透射电子显微镜(TEM)表征, 证实了存在着氧化铈作核, 无定形的碱式碳酸盐作壳的核壳结构, 在 450~550 °C 进行电化学测试并计算获得在空气条件下的离子电导率最高可达 $0.34 \text{ S}/\text{cm}$, 在 450 °C 仍有 $0.23 \text{ S}/\text{cm}$, 在氢气条件下 550 °C 时离子电导率是 $0.20 \text{ S}/\text{cm}$, 450 °C 对应的是 $0.07 \text{ S}/\text{cm}$, 相较于单一组分 SDC, 离子电导率的提升得益于核壳结构的巨大界面以及质子穿梭效应。以 LiNiO_2 为对称电极, 制备成全电池, 550 °C 时电池最高功率密度可达 $910 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 450 °C 时仍具有接近 $500 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 的高功率密度。充分证实了无掺

杂 CeO_2 与碳酸盐复合电解质在低温段优异的电化学性能, 同时也为工作温度进一步的降低提供了方向。

1.2 单组分燃料电池体系

尽管碳酸盐材料的引入对电解质材料以及电池的电化学性能有所提高, 但它的工作原理仍然类似于熔融碳酸盐材料, 随着工作时间的加长, 碳酸盐材料含量会逐渐减少导致电池稳定性下降。同时盐类物质还含有一定的腐蚀性, 因此面向商业化仍需考究。为了解决这个问题, 通过引入过渡金属氧化物与氧化铈基材料混合制备成全氧化物复合电解质, 能很大程度的改善电池的稳定性, 其中混合电解质在还原性气氛下, 会产生外来质子并在两相材料的界面进行传导^[24], 加上本体固有的氧离子传输通道, 使之形成了混合离子传输通道, 离子电导率大大提高。

Zhu 等^[25]在低温 SOFC 方向另辟蹊径, 当采用 GDC 作电解质、过渡金属镍酸盐- LiNiO_2 作电极材料时, 不同于传统的 SOFC 三层结构(如图 2a 所示), 建立了一个用 LiNiO_2 -GDC 复合材料作为单层结构装置的 SOFC, 如图 2b 所示。在 550 °C 时, 单组份电池相较于 3 层膜组件燃料电池具有更高的功率密度, 最大功率密度可达 $450 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。该装置对 H_2

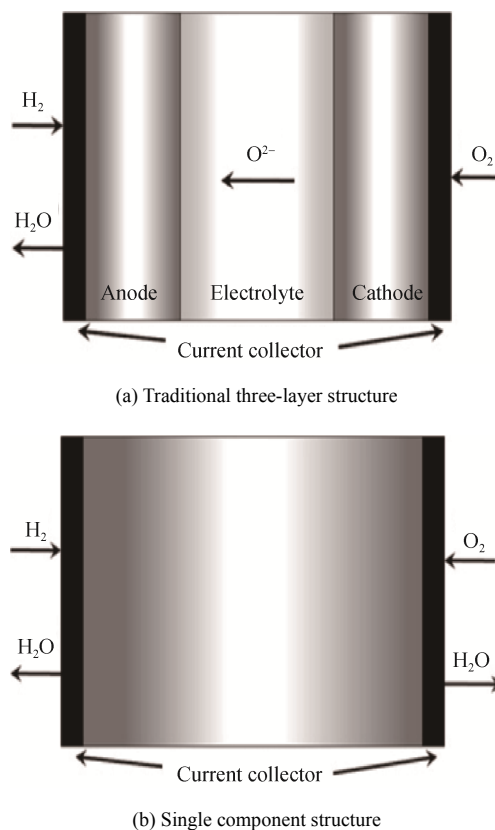


图 2 不同结构的电池模型^[25]

Fig. 2 Cell models with different structures^[25]

以及 O_2 具有良好的双催化功能, 单组份的电池装置由于不存在电解质与电极之间的接触问题, 使得总电阻进一步降低, 电化学性能进一步增强以及工序得到简化。

Zhu 等^[26]通过制备一种含锂镍锌氧的材料 $Li_{0.15}Ni_{0.45}Zn_{0.4}O$ 以及 SDC, 并将它们以一定比例混合经 200~300 MPa 制成单组分电池。在 550 °C, 获得了 600 mW/cm^2 的最大功率密度, 在 LT-SOFC 温度测试区间能够获得 0.1~1.0 S/cm 的电导率, 其中它们对其内部传输机制进行了研究推测, 如图 3 所示, 作者认为单组分装置内部存在着质子与氧离子传输的双通道, 是 1 个氧离子与质子混合传导的机制。当单组分装置的两侧分别处于 H_2 和空气气氛时, 对于具有双催化功能的组分材料, H_2 和 O_2 都可以被催化分解为 H^+ 和 O^{2-} 。 H^+ 和 O^{2-} 在材料内部的颗粒表面结合, 同时产生水和电。在这个过程中, 单组分装置与 H_2 接触一侧作为阳极, 通过形成 H^+ 释放电子。与空气接触一侧作为阴极接收电子。只要 H^+ 和 O^{2-} 近距离接触就会发生反应, 且该反应优先出现在粒子表面。作者认为 P-N 结在单组份燃料电池暴露于 H_2/O_2 气氛时, 会形成一个屏障来阻止内部的电子传导。具体而言是金属氧化物 ZnO 为 N 型半导体, NiO 为 P 型半导体, 它们所带的相反电荷会随着 P-N 结的形成而被中和, 载流子被消耗殆尽, 即内部不会形成电子传输通路。因此, 两端的电子只能被引导到相应的集流器, 而不通过电化学装置内部, 能避免短路以及自放电现象。

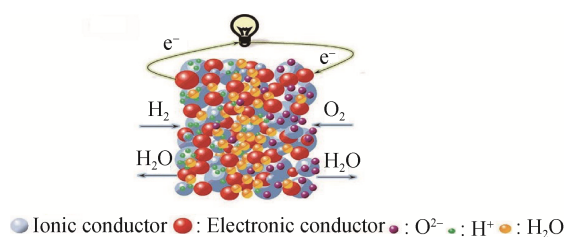


图 3 单组分燃料电池内部离子传输模型^[26]

Fig. 3 Ion transport model inside a single-component fuel cell^[26]

Zhu 等^[27]通过制备了一系列材料如 $LiNiCuZn(Fe)O$, $(Na/K)_2CO_3-Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (NKSDC) 以及 $Ba_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.85}Fe_{0.15}O$ (BSCF)-SDC, 分别使用这 3 种材料制成单组分电池 [$LiNiCuZn(Fe)O$ 与 NKSDC 一定比例混合], 双组分电池 [$LiNiCuZn(Fe)O$ -NKSDC|BSCF-SDC] 以及传统三层结构电池 [$LiNiCuZn(Fe)O$ -NKSDC|NKSDC|BSCF-SDC], 其中单组分电池在 430~550 °C 能获得最大功率密度为

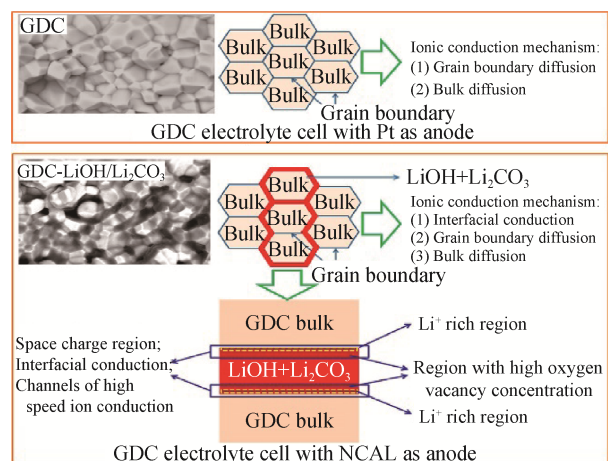
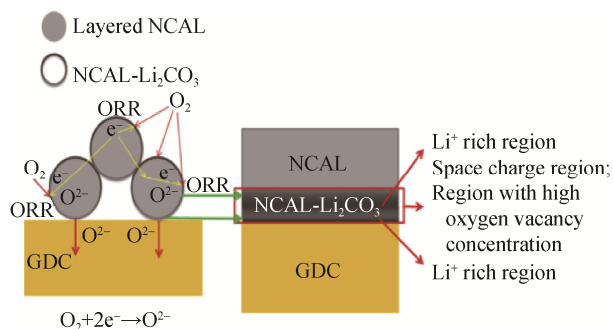
$300\sim 680 \text{ mW/cm}^2$, 而传统三层结构电池与双组分电池在 550 °C 均能获得接近 600 mW/cm^2 的功率密度, 但在更低温度时性能不佳, 实验结论说明单组分电池不仅具备制造简单, 成本较低等优点, 还适用于更低温的使用, 这将为以后 LT-SOFC 的进一步研究提供了新的思路。

在这之后, Afzal 等^[28]研究开发了一种新型材料 $La_{0.1}Ca_{0.9}MnO_3$ (LCM), 并将其运用到 LT-SOFC 的阴极材料, 研究发现 LCM 作为阴极, 具有良好的氧化还原反应 (ORR) 活性, 能有效地提高电化学性能。在 550 °C, 用 SDC 作为电解质, 单电池最大功率密度为 650 mW/cm^2 , 当用 LCM 与 SDC 复合制成单层 SOFC 结构时, 所得最大功率密度为 750 mW/cm^2 。

1.3 复合半导体电解质燃料电池体系

对应于上述单组分燃料电池来讲, 传统三层结构燃料电池的制作过程就稍显复杂, 但 Chen 等^[29]介绍了一种简单的电池制备方法, 其中电解质采用传统的 GDC 粉末通过干压烧结而成, 电极则是使用了一种锂电三元材料 $Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO_2$ (NCAL), 将 NCAL 与松油醇以一定比例混合调制成浆料经涂附的形式附着在泡沫镍上 (Ni-NCAL) 并运用于 SOFC 的对称电极中。随后将对称电极 Ni-NCAL 与 GDC 相连制备成电池片, 其中泡沫镍起支撑和集流作用。在 550 °C, 功率密度峰值性能接近 160 mW/cm^2 。初步得出 NCAL 材料在燃料电池电极应用中对 ORR 以及氢氧化反应 (HOR) 过程都有良好的活性。

随后 Chen 等又分别对 NCAL 在燃料电池阳极以及阴极侧的具体作用机制进行了深入探究^[30-31]。如图 4a 所示, 当使用 Ni-NCAL 作为阳极时, 通入氢气时 NCAL 会被还原成 Li_2O 以及 $LiOH$ 等产物, 其中, 由于 NCAL 是以与松油醇混合成浆料形式涂附, 松油醇供给了一定的碳源在高温下会形成无定形的 Li_2CO_3 , 当然也包含少量与空气中 CO_2 反应生成的 Li_2CO_3 。新生成的熔融的 Li_2CO_3 与 $LiOH$ 会渗透进 GDC 晶界之间, 带来了高浓度的氧空位, 相比于单一的 GDC, 氧离子传输通道新增加了一个界面传输, 使得离子电导率大大提高。如图 4b 所示, 当 Ni-NCAL 作用于阴极侧时, 作者分析离子电导率提高主要得益于阴极极化电阻大大降低, 原因是 NCAL 里面会含少量 Li_2CO_3 , 在三相界面处形成共混物。由于存在着化学电位差, Li^+ 会发生迁移在界面处形成空间电荷区, 使得原共混合物里面产生大量锂空位, 又根据电中性补偿原理也会相应的产生大量的氧空位, 加快氧离子的传输从而提高电导率。

(a) NCAL acting on the anode side^[30](b) NCAL acting on the cathode side^[31]

GDC is $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{1.95}$; ORR is oxygen reduction reaction.

图4 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_2(\text{NCAL})$ 作用不同电极机制模型

Fig. 4 Mechanism model of $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{LiO}_2(\text{NCAL})$ acting on different electrodes

Muhammad 等^[32]使用一定量 Li_2CO_3 , $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 制备了 LNZ 材料, 与 GDC 以质量比为 4:6 球磨混合制备电解质, 分别采用 Au 和 Ni-NCAL 作电极和集电器制备电池, 在 550°C 分别获得最大功率密度 $357 \text{ mW}/\text{cm}^2$, $801 \text{ mW}/\text{cm}^2$ 。不过后者更像是 Ni-NCAL 作对称电极的三层结构燃料电池, 作者分析单层结构的电池稳定性更加, 这是由于单层结构不像三层结构电池存在着不同的热膨胀系数的问题。

Afzal 等^[33]通过使用钙钛矿材料 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF5582) 与 SDC 以质量比 4:6 的比例混合作为电解质, 对称电极使用涂有 NCAL 的泡沫镍在一定压力下共压制备出了结构为 NCAL-Ni|SDC+BSCF5582|NCAL-Ni 新型的半导体离子固体氧化物燃料电池, 在 550°C 时获得最大功率密度 $655 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 相较于另外一种结构为 NCAL+SDC|SDC|SDC+BSCF5582 的三层结构电池性能提高近 50%。作者经研究分析得出性能的提高源于电解质内部的电子与离子的传输平衡, 且内部燃料侧会产生类电场的肖特基结来防止内部短路。

半导体材料的引入大幅提升了电解质的离子电导率, 但稳定性相较于传统的 YSZ 作电解质的 SOFC 差的很多, 然而, 复合半导体电解质内在的传输机制众说纷纭还未得到统一, 这是今后研究工作的重点方向之一。

2 新型纳米材料复合电解质燃料电池体系

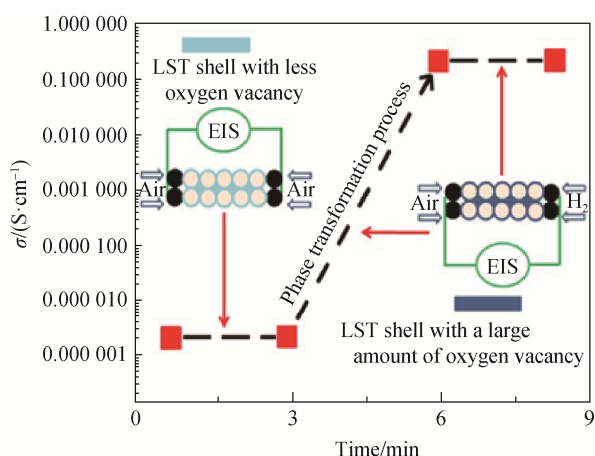
近年来, 小于 100 nm 的纳米陶瓷材料已广泛应用于催化、热障涂层、燃料电池固体电解质等领域, 纳米材料在常温和高温区域都具有良好的耐火性能、耐化学性和机械性能^[34], 其中使用纳米材料及其复合材料使降低 SOFC 器件的工作温度成为可能^[35]。目前, 具有纳米结构的氧化钪基电解质已显示出在 LT-SOFC 应用上的高离子电导率, 由纳米材料制成的部件中导电性的增强主要取决于晶界导电性, 因为纳米材料中的离子扩散比本体材料中的快。然而, SOFC 的整体性能并不仅仅取决于单个电极和电解质材料。电池性能取决于 SOFC 的所有组成部分, SOFC 的每个组成部分在提高整体绩效方面都有自己的贡献, 其中研究学者发现当使用纳米材料制备固体陶瓷部件时, 内部的离子传输沿材料边界传导更快, 效率更高^[36]。探索新型纳米材料制备 LT-SOFC 也广受关注。

2.1 纳米钛酸锶基电解质

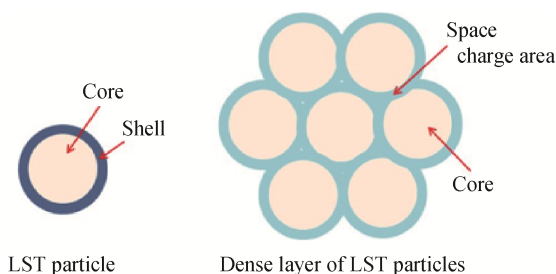
为了获得更高性能以及制备更为简单的 LT-SOFC, Chen 等^[37]介绍了一种纳米钙钛矿材料 $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3(\text{LST})$ 作电解质, 不同于以往的钙钛矿材料, 该种材料在空气预处理下电导率仅有 $10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$, 使用对称电极 Ni-NCAL 与 LST 电解质在 280 MPa 压力条件下共压制成燃料电池且无需进行电解质烧结致密的过程, 燃料侧通入 H_2 之后在 550°C 获得最大功率密度 $908.2 \text{ mW}/\text{cm}^2$, 电导率提升至 $0.221 \text{ S}/\text{cm}$, 如图 5a 所示。这种巨大的提升不同于传统的 YSZ 类的氧离子在晶体内氧空位的传输, LST 电解质未经高温致密化但在一定压力条件下 LST 微粒会出现挤压从而形成核壳异质结构, 如图 5b 所示, 大量的微粒会构建一个能让离子高速传导的界面通道, 如图 5c 所示。这种新型纳米材料的加入无疑为固体氧化物燃料电池低温化增添了一个新方向。

后来, Chen 等^[38]研究制备了用纳米结构 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$ 作电解质的 SOFC, 具体是采用溶胶凝胶的方法。原料为以摩尔比为 1:1 的 SrCO_3 , $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 分别溶于硝酸以及含有柠檬酸的乙

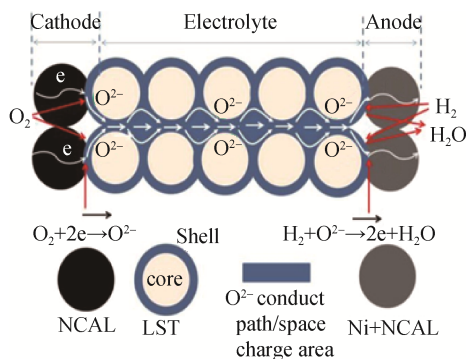
二醇溶液中, 随后 2 种溶液混合搅拌均匀, 之后烘干成凝胶状最后在 $530\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热解 2 h。使用对称电极 Ni-NCAL 与 STO 电解质制备直径为 13 mm 的 Ni-NCAL|STO|Ni-NCAL 全电池, 并深入探究了内在的离子传导机制。在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 该电池仍能获得最大的离子电导率与输出功率, 分别是 0.24 S/cm 和 620 mW/cm^2 。之后分别给原电解质片添加一个质子 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ (SCY), 氧离子(GDC)过滤器制备成一个双层电解质(图 6), 经过测试所得结论是 STO 内部的离子传输主要是以氧离子传导为主。



(a) LST electrolyte conductivity under different atmospheres



(b) LST particle core-shell structure model



(c) Ion interface transport model

图 5 $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ (LST)电导率值, 粒子核壳结构以及内在传输模型^[37]

Fig. 5 $\text{La}_{0.25}\text{Sr}_{0.75}\text{TiO}_3$ (LST) conductivity value, particle core-shell structure and intrinsic transport model^[37]

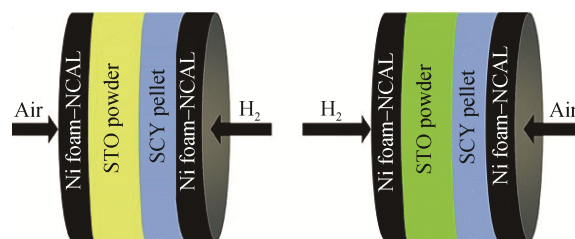


图 6 离子过滤器示意图^[38]

Fig. 6 Schematic diagram of ion filter^[38]

2.2 纳米氧化铈基电解质

除上述纳米钙钛矿材料外, Chen 等^[36]还对传统氧化铈基体材料进行了更多探究。包括优化了电池结构以及制备了无需高温烧结的电解质, 通过使用溶胶凝胶法, 以硝酸铈与硝酸钆为原料制备出了纳米结构 GDC, 对称电极用 NCAL 附着的泡沫镍, 并在 360 MPa 的压力下, 压制成 0.5 mm 厚的电池片, 在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, 所得电池片的电导率为 0.37 S/cm , 功率密度为 591.8 mW/cm^2 。通过与传统的高温烧结的 GDC 电解质的 160 mW/cm^2 的功率密度相比, 得出纳米结构的 GDC 在不经高温烧结条件下具有更加优良的电化学性能。

Liu 等^[39]也通过使用二次固相合成法制备得具有一定氧空位的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{2-\delta}$ (LNCA), 并将其与纳米级别的 SDC 以质量比为 3:7 的比例混合处理, 得到复合材料 LNCA-SDC 并作电解质, 使用 Ni-LNCA 作为对称电极, 在 200~300 MPa 的压力下共压成直径为 13 mm 的电池片, 电解质与电池片不经过任何预烧结处理, 在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 获得最大功率密度为 878 mW/cm^2 , 并通过使用 SDC, $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 两种电解质作为离子过滤器的方式加在上述电池电解质的一侧来探究内部的离子传导机制。研究发现在 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时质子与氧离子传输能力相当, 而当温度进一步降低时氧离子起主要传导作用, 原因可能出现在电解质内部在高温测试时会产生 Li_2CO_3 或 LiOH 。碳酸盐在 $425\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还未开始熔化导致质子传导率较低。纳米电解质材料的开发不仅提升了燃料电池的性能, 而且使工作温度的进一步降低成为可能。

3 结论与展望

为了应对巨大的能源需求以及人类社会绿色发展需要, SOFC 低温化发展及商业化发展终将成为必然。而 LT-SOFC 作为一种转换效率高, 绿色无污染的电化学器件有利于于国家碳达峰、碳中和目标的实现以及满足经济高质量发展需求。

纳米氧化铈基电解质在中低温下具有较高的离子电导率以及很高的氧传输能力，但它存在着一定的电子电导性从而引起电池电化学性能下降。与此同时，面对低温化的发展，温度进一步的降低就意味着电解质的离子电导率会随之下降，尽管可以通过引入第二相材料如半导体材料，碳酸盐材料等与纳米氧化铈基、纳米钛酸锶基材料复合来构建新型的多相材料以及采用制备单组分电池的形式来提高电解质的离子电导率，但复合电解质内部的传输机制并未真正得到透彻的研究，很难针对性地改进缺陷去制备更高性能的电池。其次在复合电解质内部随着碳酸盐的挥发，电池的稳定性也大打折扣，面对低温 SOFC 商业化的发展还远远不够。目前对 LT-SOFC 的研究大多数都在 400 °C 以上，随温度进一步降低，电极催化活性的降低则更为明显，尤其是阴极 ORR 过程，低温下它往往是反应决定性步骤。为获得更高的电极催化活性，常常采用引入贵金属材料，如 Pt 金属，这无疑会增加制造成本，凸显不出 SOFC 的优势。尽管贵金属材料的引入会在一定程度上改善电池的电化学性能，但在 400 °C 乃至更低温度下，电解质材料自身的高离子电导率才是获得 LT-SOFC 电化学性能提高的关键因素之一。因此，开发新型的电解质材料或电极材料仍然显得至关重要，其发展将在 SOFC 温度进一步降低的过程中起到关键作用，也是未来的主要研发方向。

参考文献:

- [1] 孟元靖. 钐掺杂氧化铈与钙钛矿复合电解质在低温固体氧化物燃料电池中的应用研究[D]. 吉林: 吉林大学, 2020.
MENG Yuanjing. Application of Sm doped ceria and perovskite composite electrolyte in low-temperature solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Jilin: Jilin University, 2020.
- [2] MURRAY E, TSAI T, BARNETT S. A. A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode[J]. *Nature*, 1999, 400(6745): 649–651.
- [3] 杨志宾, 张盼盼, 雷泽, 等. 可逆固体氧化物电池电极材料研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 56–69.
YANG Zhibin, ZHANG Panpan, LEI Ze, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 56–69.
- [4] 邓辉. 基于掺杂氧化铈与钙钛矿复合材料的低温固体氧化物燃料电池[D]. 武汉: 湖北大学, 2018.
DENG Hui. Low-temperature solid oxide fuel cells based on doped ceria and perovskite composites (in Chinese, dissertation). Wuhan: Hubei University, 2018.
- [5] 康伟, 邓占锋, 宋洁, 等. 固体氧化物燃料电池的变工况特性[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 42–48.
KANG Wei, DENG Zhanfeng, SONG Jie, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 42–48.
- [6] 苑亚杰. 掺杂氧化铈/硅酸镧复合电解质的制备与性能[D]. 北京: 清华大学, 2018.
- YUAN Yajie. Preparation and characterization of doped ceria/lanthanum silicate composite electrolyte (in Chinese, dissertation). Beijing: Tsinghua University, 2018.
- [7] 侯明, 衣宝廉. 燃料电池技术发展现状与展望[J]. *电化学*, 2012, 18(1): 1–13.
HOU Ming, YI Baolian. *J Electrochem(in Chinese)*, 2012, 18(1): 1–13.
- [8] LIU Y Y, MENG Y J, ZHANG W, et al. Industrial grade rare-earth triple-doped ceria applied for advanced low-temperature electrolyte layer-free fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(34): 22273–22279.
- [9] ABBAS G, RAZA R, AHMAD M A, et al. Electrochemical investigation of mixed metal oxide nanocomposite electrode for low temperature solid oxide fuel cell[J]. *Int J Mod Phys B*, 2017, 31(27): 1750193–1750208.
- [10] 曹加锋, 冀月霞, 邵宗平. 质子导体基固体氧化物燃料电池的新认识[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 83–92.
CAO Jiafeng, JI Yuexia, SHAO Zongping. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 83–92.
- [11] 王一帆, 孙毅飞, 盖鑫磊, 等. 纳/微异构型钙钛矿氧化物电极在固体氧化物燃料电池的研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2021, 49(1): 70–82.
WANG Yifan, SUN Yifei, GAI Xinlei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2021, 49(1): 70–82.
- [12] SU H, HU Y H. Progress in low-temperature solid oxide fuel cells with hydrocarbon fuels[J]. *Chem Eng J*, 2020, 402: 126235–126255.
- [13] 谢云. 中温固体氧化物燃料电池电极稳定性研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2020.
XIE Yun. Study of electrode stability for intermediate temperature solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2020.
- [14] RAZA R, ZHU B, RAFIQUE A, et al. Functional ceria-based nanocomposites for advanced low-temperature (300–600 °C) solid oxide fuel cell: A comprehensive review[J]. *Mater Today Energy*, 2020, 15: 100373–100389.
- [15] 宫正. 氧化铈基固体氧化物燃料电池结构设计及其电化学研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
GONG Zheng. Structural design and electrochemical study of ceria based solid oxide fuel cells (in Chinese, dissertation). Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
- [16] 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]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35(9): 4270–4275.
- [17] KHAN I, ASGHAR M I, LUND P D, et al. High conductive (LiNaK)₍₂₎CO₃–Ce_{0.85}Sm_{0.15}O₂ electrolyte compositions for IT-SOFC applications[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2017, 42(32): 20904–20909.
- [18] ZHAO Y, XIA C, WANG Y, et al. Quantifying multi-ionic conduction through doped ceria-carbonate composite electrolyte by a current-interruption technique and product analysis[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37(10): 8556–8561.
- [19] ZHAO Y F, XIONG D B, QIN H Y, et al. Nanocomposite electrode materials for low temperature solid oxide fuel cells using the ceria-carbonate composite electrolytes[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37(24): 19351–19356.
- [20] RAZA R, ZHU B, FRANSSON T H. Zn_{0.6}Fe_{0.1}Cu_{0.3}/GDC composite anode for solid oxide fuel cell[J]. *J Fuel Cell Sci Tech*, 2011, 8(3): 10101–10105.
- [21] 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]. *Int J Hydrog Energy*, 2010, 35(9): 4270–4275.
- [22] CHEN M M, ZHANG H J, FAN L D, et al. Ceria-carbonate composite for low temperature solid oxide fuel cell: Sintering aid and composite effect[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2014, 39(23): 12309–12316.
- [23] JING Y F, LUND P, ASGHAR M I, et al. Non-doped CeO₂-carbonate nanocomposite electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2020, 46(18): 29290–29296.
- [24] FAN L, MA Y, WANG X, et al. Understanding the electrochemical mechanism of the core-shell ceria-LiZnO nanocomposite in a low temperature solid oxide fuel cell[J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(15): 5399–5407.
- [25] ZHU B, MA Y, WANG X, et al. A fuel cell with a single component functioning simultaneously as the electrodes and electrolyte[J]. *Electrochem Commun*, 2011, 13(3): 225–227.
- [26] ZHU B, RAZA R, ABBAS G, et al. An electrolyte-free fuel cell constructed from one homogenous layer with mixed conductivity[J]. *Adv Funct Mater*, 2011, 21(13): 2465–2469.
- [27] ZHU B, RAZA R, QIN H, et al. Fuel cells based on electrolyte and non-electrolyte separators[J]. *Energy Environ Sci*, 2011, 4(8): 2986–2992.
- [28] AFZAL M, XIA C, ZHU B. Lanthanum-doped calcium manganite (La_{0.1}Ca_{0.9}MnO₃) cathode for advanced solid oxide fuel cell (SOFC)[J]. *Mater Today Proc*, 2016, 3(8): 2698–2706.
- [29] CHEN G, SUN W, LUO Y, et al. Investigation of layered Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO₂ in electrode for low-temperature solid oxide fuel cells[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(1): 417–425.
- [30] HE Y, CHEN G, ZHANG X, et al. Mechanism for major improvement in SOFC electrolyte conductivity when using lithium compounds as anode[J]. *Acs Appl Energy Mater*, 2020, 3(5): 4134–4138.
- [31] YANG D, CHEN G, LIU H, et al. Electrochemical performance of a Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}LiO₂ cathode for a low temperature solid oxide fuel cell[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 46(17): 10438–10447.
- [32] MUHAMMAD I A, SAMI J, RIINA JOKIRANTA, et al. Wide bandgap oxides for low-temperature single-layered nanocomposite fuel cell[J]. *Nano Energy*, 2018, 53: 391–397.
- [33] AFZAL M, SALEEMI M, WANG B Y, et al. Fabrication of novel electrolyte-layer free fuel cell with semi-ionic conductor (Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}-Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}) and Schottky barrier[J]. *J Power Sources*, 2016, 328: 136–142.
- [34] JO S, SHARMA B, PARK D H, et al. Materials and nano-structural processes for use in solid oxide fuel cells: A review[J]. *J Korean Ceram Soc*, 2020, 57(2): 135–151.
- [35] LU Y Z, AFZAL M, ZHU B, et al. Nanotechnology based green energy conversion devices with multifunctional materials at low temperatures[J]. *Recent Pat Nanotech*, 2017, 11(2): 85–92.
- [36] CHEN G, SUN W, LUO Y, et al. Advanced fuel cell based on new nanocrystalline structure Gd_{0.1}Ce_{0.9}O₂ electrolyte[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(11): 10642–10650.
- [37] CHEN G, ZHU B, DENG H, et al. Advanced fuel cell based on perovskite La-SrTiO₃ semiconductor as the electrolyte with superoxide-ion conduction[J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2018, 10(39): 33179–33186.
- [38] CHEN G, LIU H, HE Y, et al. Electrochemical mechanisms of an advanced low-temperature fuel cell with a SrTiO₃ electrolyte[J]. *J Mater Chem A*, 2019, 7(16): 9638–9645.
- [39] LIU X Q, DONG W J, XIA C, et al. Study on charge transportation in the layer-structured oxide composite of SOFCs[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43(28): 12773–12781.