

DOI:10.3969/j.issn.2097-0706.2022.08.009

管式质子陶瓷膜燃料电池的制备和性能研究

Preparation and performance study of tubular protonic ceramic fuel cells

闫雪玲, 潘翔, 任柯柯, 黄容, 程继贵, 洪涛*

YAN Xueling, PAN Xiang, REN Keke, HUANG Rong, CHENG Jigui, HONG Tao*

(合肥工业大学 材料科学与工程学院, 合肥 230009)

(School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

摘要:质子陶瓷膜燃料电池(PCFC)因可降低固体氧化物燃料电池的工作温度而备受关注,而管式质子陶瓷膜燃料电池相对于平板状电池具备体积功率密度高、机械强度高优势。为了简化大尺寸管式PCFC的制备过程,使用中空且顶端带有微小孔隙的玻璃管作为制备阳极支撑体的模具,通过相转化的方法使用原料粉一步制备NiO-BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃(BCZYYb)的阳极支撑。同时探索不同的烧结方式以减少陶瓷基板对管式PCFC电解质陶瓷膜的影响。高温共烧结之后通过扫描电子显微镜(SEM)观察到阳极支撑体内存在大量的连通孔隙,同时浸涂覆法制备出30 μm厚的致密BZCYYb电解质层。管式PCFC以湿润氢气为燃料、环境空气为氧化剂在600 °C的最大功率密度是80 mW/cm²,欧姆阻抗为14 Ω·cm²,极化阻抗为16 Ω·cm²。通过相转化和固相反应烧结的手段,从原料粉体一步制备成管式PCFC电池,该管电池和制备方法可应用于PCFC管式电池的大规模应用。

关键词:质子陶瓷膜燃料电池;管状电池;相转化;固相反应烧结;电化学性能

文献标志码:TK 91

文献标志码:A

文章编号:2097-0706(2022)08-0086-05

Abstract: Proton ceramic fuel cells (PCFCs) attract great attention for being of lower operating temperatures than solid oxide fuel cells. Furthermore, tubular PCFCs are of higher power density and higher mechanical strength compared with planar PCFCs. To simplify the preparation of large-size tubular PCFCs, hollow glass tubes with tiny pores at their tops are taken as the preparation mold for the anode supporting layers, and the NiO-BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃ (BCZYYb) anode support is made from raw material powder by one-step preparation based on phase inversion mechanism. To reduce the impact of the ceramic substrates on the tubular PCFC electrolyte ceramic films, various sintering methods are explored. The scanning electron microscope (SEM) image of an anode support after high-temperature co-sintering presents that there are a large number of connected pores in the anode support. Dip-coating method provide the anode support with a 30 μm dense BZCYYb electrolyte layer. At 600 °C, the power density of the tubular PCFC with humid hydrogen as fuel and ambient air as oxidant can peak at 80 mW/cm², and the ohmic resistance and polarization resistance can reach 14 Ω·cm² and 16 Ω·cm², respectively. The one-step preparation method integrated phase inversion mechanism and solid reaction sintering can make tubular PCFCs from raw materials powder, which can be applied to large-scale tubular PCFC production.

Keywords: proton ceramic fuel cell; tubular cell; phase inversion; solid reactive sinter; electrochemical performance

0 引言

固体氧化物燃料电池(SOFC)在高温状态下能够高效(40%~50%)地将燃料的化学能转化成电能,如果将SOFC工作时产生的余热进行二次利用,那么热电联产的效率高达60%~80%^[1-3]。同时堆叠、可扩展、模块化的特点使其可以应用在几瓦的便携式电源设备到几兆瓦的备用和峰值电源单元^[4]。然而SOFC的高工作温度限制其广泛使用,研究者为了降低工作温度做了极大的努力,一方面开发出以具有较低传输活化能的质子作为传导离子,即质子陶瓷膜燃料电池(PCFC)。另一方面将PCFC设计成平板状^[5]和管状^[6]2种形状最引人关注,也有两者的组合扁平管状^[7]。平板状电池因制备简单、成本较低、功率密度高而备受研究人员的关注,但是传统的平板PCFC电池由于其自身陶瓷强度的问题一直难以进行尺寸放大,研究基本集中在纽扣电池。

与平板状电池相比,管式PCFC设计复杂、成本更高,特别是在电流收集器与连接两方面遇到的瓶颈尤为明显^[8-9],电流收集器的设计对管状电池的性能

能及耐久性有显著的影响,连接松动会导致电池性能不稳定,最终导致电池故障。但是管式PCFC比平板系统的启动速度快,且更容易高温密封^[10-11]。一般来说,管式PCFC对机械冲击和热循环耐久性允许的快速启动时间在几秒钟,快速启动的时间随着直径的减小而缩短,这使管式PCFC在便携式应用中备受青睐,而这一技术通常无法通过平面设备实现^[12]。

一般来说管状PCFC的制备方法有挤压^[13-15]、相转化流延^[16-20]、电化学沉积^[21-22]、等静压^[23-24]、凝胶铸造^[25]和浸涂覆烧结^[26-27]等技术,每种技术都有自己的优点和缺点。传统氧离子导体电解质氧化钇稳定氧化锆(YSZ)制备的微型固体氧化物燃料电池(μ -SOFC)在800℃下在最大功率密度仅为0.018 W/cm²,温度降低造成电解质欧姆阻抗的增加,导致输出功率减小而不能在低温环境下使用,达不到我们降低工作温度的目标。随着电池制造技术的不断改进,管状电池在中温(500~700℃)范围内也可以实现优异的电化学性能。Ren等^[28]制备的以氧化铝作为支撑体的微管式PCFC在700℃、含3% H₂O的湿润氢气做燃料时的最大功率密度达到1.5 W/cm²。Milcarek等^[29]制备的微管式PCFC电堆放置在住宅炉中,创建了一个微管火焰辅助燃料电池微热电联产系统,在天然气/空气的富燃料燃烧产生的合成气体中,获得功率密度高达202 mW/cm²,并且以215℃/min和176℃/min实现快速启动和冷却,并在100次循环试验中电池电压衰减速率仅为0.032 5 V每次,展现出良好的实际应用价值。

本研究使用具有优异离子电导率和化学稳定性的BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃(BCZYYb)作为电解质,通过相转化方法制备管式电池生坯,并利用反应烧结的原理从初始原料一步合成电池材料并获得管式结构。最终测试了以NiO-BZCYYb为阳极,BZCYYb为电解质,PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CoFeO_{6-δ}(PBSCF)为阴极的电池的电化学性能。使用浸涂覆法和阳极电解质共烧烧结法制备出Ni-BZCYYb || BZCYYb || PBSCF结构的管式PCFC,探究其在湿润氢气下的电化学性能。

1 管式PCFC的制备

1.1 阳极支撑体的制备

按照化学计量比称取碳酸钡(BaCO₃)、氧化铈(CeO₂)、氧化锆(ZrO₂)、氧化钇(Y₂O₃)和氧化镱(Yb₂O₃),氧化镍与BZCYYb的质量比为60:40,上述总质量10%的聚醚砜(PESF)和质量分数2%(的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为黏合剂和分散剂,质量分

数50%的N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂。将以上化学药品一起放进球磨罐后在行星球磨机上以400 r/min的速度球磨2 h,进行充分混合后得到均匀的阳极浆料,把阳极浆料放置在真空环境中预处理,清除浆料内的气泡以便在相转化过程中对阳极微观结构造成影响。将中空且顶端带有孔隙的玻璃管插入处理好的阳极浆料内,孔隙的作用是防止生胚内部形成真空,待阳极浆料均匀黏附在玻璃管上后取出,放入非溶剂水中10 min进行相转化过程,相转化过程完成后即可从玻璃棒上得到厚度约为1 mm管状阳极支撑体生胚,将阳极生胚在管式炉空气气氛中以1 000℃预烧结2 h得到足够的机械强度,制备流程如图1所示。

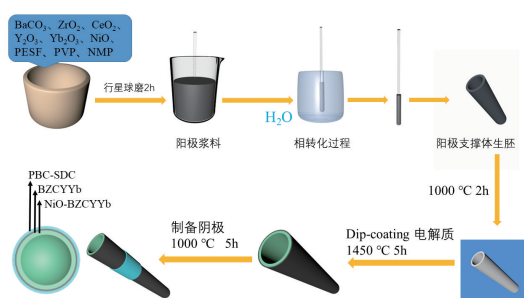


图1 T-PCFC制备流程示意

Fig. 1 Preparation process of a tubular PCFC

1.2 PCFC管电池制备与表征

在预烧结的管状阳极支撑体表面涂覆一定厚度的BZCYYb电解质悬浮液后,以3℃/min速度升至1 450℃烧结5 h即获得一层致密的BZCYYb电解质薄膜,最后在电解质表面涂覆PrBa_{0.5}Sr_{0.5}CoFeO_{6-δ}(PBSCF)复合阴极材料后1 000℃烧结5 h得到一个完整的管式电池,电池直径在7 mm左右。制备的管式电池以氢气为燃料、空气为氧化剂测试600℃温度下的电化学性能。通过X射线衍射(XRD)分析电解质与阴极材料的物相组成;使用扫描电子显微镜(SEM)观察T-PCFC的横截面微观结构,电池的电化学性能由电化学工作站(Zahner)表征,分别以增湿(5% H₂O, 25 mL/min)氢气和环境空气作为燃料和氧化剂。测量的阻抗谱频率为0.1 Hz~0.1 MHz,交流振幅为5 mV。

2 试验结果与讨论

2.1 物相结构分析

在本研究中,通过相转化法实现管状PCFC阳极生坯固化之后,利用反应烧结的手段将BaCO₃, ZrO₂, CeO₂等基础原料反应生成BCZYYb电解质。如图2XRD结果所示。

BZCYYb电解质在1 450℃烧结5 h,在29.1°,

41.6°, 51.4°, 60.2°, 68° 和 75.6° 等 6 个位置存在明显的钙钛矿衍射峰, 与标准数据一致, 且无任何其他杂相出现。这些数据表明固相反应法制备的 BZCYYb 电解质为四方钙钛矿结构, 且不存在其他额外的物相。使用 GSAS 软件对 XRD 数据进一步精修处理的结果如图 2b 所示, BZCYYb 的晶格常数 $a=8.726\ 1\ \text{\AA}$, $b=6.163\ 4\ \text{\AA}$, $c=6.180\ 8\ \text{\AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 属于正交晶系(空间群组: Pmcn), 此结果与之前报道的结果一致^[30]。

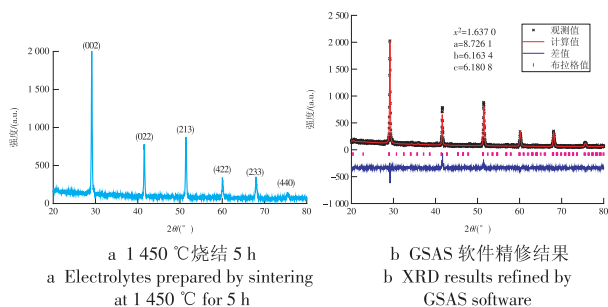


图 2 BZCYYb 电解质 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of BZCYYb electrolytes

2.2 阳极支撑体的微观结构

采用相转化法制备了 2 种不同尺寸的阳极支撑体, 首先是直径 6 mm 的阳极支撑体, 烧结方式如图 3a 所示, 此烧结方式存在一定的弊端, 涂覆 BZCYYb 电解质在 1 450 °C 烧结 5 h 后的结果如图 3b 所示, 烧结过后的阳极支撑体直径收缩到 4 mm 左右。而 NiO-BZCYYb 的阳极横截面微观结构如图 3c 所示, 它为离子、电子和气体燃料扩散提供了连续贯通的孔隙通道, 且 NiO 与 BZCYYb 团聚成颗粒的现象明显, 团聚造成的孔隙通道有利于气体快速扩散至阳极内部, 但过多的团聚造成比表面积降低, 阳极燃料裂解反应的三相界面的位置减少。而一个致密的电解质隔膜层是至关重要的, 令人遗憾的是观察到的电解质表面存在大量孔隙, 如图 3d 所示, 一方面原因是烧结方式造成的, 阳极支撑体与基板接触导致烧结过程中 BZCYYb 电解质扩散严重, 与基板黏接在一起; 另一方面原因是涂覆 BZCYYb 电解质的过程中, 大量电解质悬浮液通过表面孔隙渗透到阳极内部, 导致表面的烧结不致密, 图 3c 中下半部分的孔隙通道明显少于上半部分, 就是电解质填充造成的。

为了解决上述烧结造成的电解质隔膜不致密问题, 使用中空玻璃管制备了直径 12 mm 的阳极支撑体, 如图 4a 所示, 使其能够独立站立进行烧结, 在经过 1 450 °C, 5 h 的烧结过后管径收缩至 9 mm, 如图 4b 所示。而 NiO-BZCYYb 作为 T-PCFC 阳极支撑体的横截面微观结构, 整个阳极的厚度在 350 μm

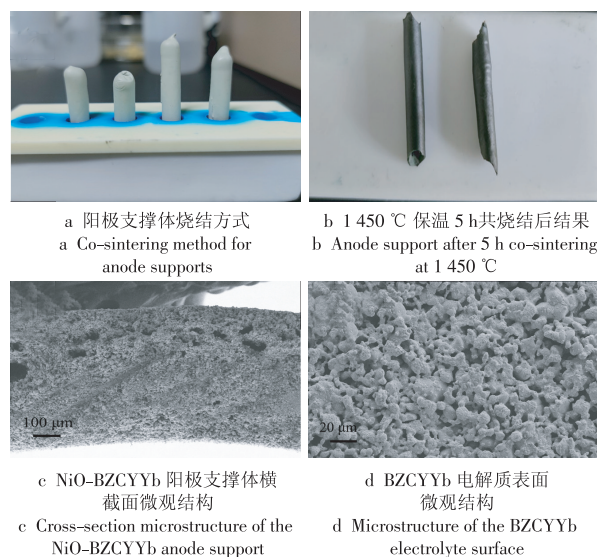


图 3 直径 6 mm 阳极支撑体结构

Fig. 3 Structure of an anode support with a diameter of 6 mm

左右, 从图 4c 中可以看出阳极层上存在连续的大尺寸孔隙, 有利于气体的快速扩散, 从而加快反应速率; 同时, 足够的孔隙率可以有效降低电池的极化损失, 而靠近电解质层的位置孔隙逐渐变小甚至消失, 因为 BZCYYb 电解质悬浮液渗透造成的这一现象可以改善电解质与阳极层的连接问题, 一定程度上降低阳极极化损失。通过涂覆法制备 BZCYYb 电解质薄膜厚度为 30 μm 左右, 致密的电解质层起到隔绝燃料流通的作用, 从图 4d 中可以看出电解质隔膜没有可见的气孔, 具备良好的致密度, 确保开路电压的稳定。经过高温烧结后的电解质表面晶粒生长状况如图 4d 所示, 晶粒大小在 5 μm 左右, 晶粒之间接触紧密、无明显裂纹, 进一步确保电解质层的致密度。通过制备更大直径的阳极支撑体优化烧结方式来制备出结构良好、电解质层致密的管式 PCFC 单电池。

2.3 PCFC 管电池的电化学性能

PCFC 管电池在 600 °C 下的电化学测试结果如图 5 所示, 电池测试以湿润氢气为燃料, 环境空气为氧化剂, 其中管电池密封和测试结构如图 5b 所示。

在本研究中, PCFC 管电池在测试炉内 600 °C 温度下的开路电压为 1.1 V, 与的已知 PCFC 电池开路电压完全一致, 也证明本研究中制备的 BCZYb 电解质薄膜完全致密, 保证了电池运行过程中的气密性。本研究中, PCFC 管电池在 600 °C 测试温度下的开路电压和最大功率密度分别为 1.1 V 和 80 mW/cm^2 , 如图 5a 所示。此工作中获得 T-PCFC 的功率密度与其他基于 BZCYYb 电解质的 PCFC 相比存在较大差距, 一方面为了保证 BZCYYb 电解质薄膜的致密度, 制备的电解质薄膜厚度达到了 30 μm , 远大于其他

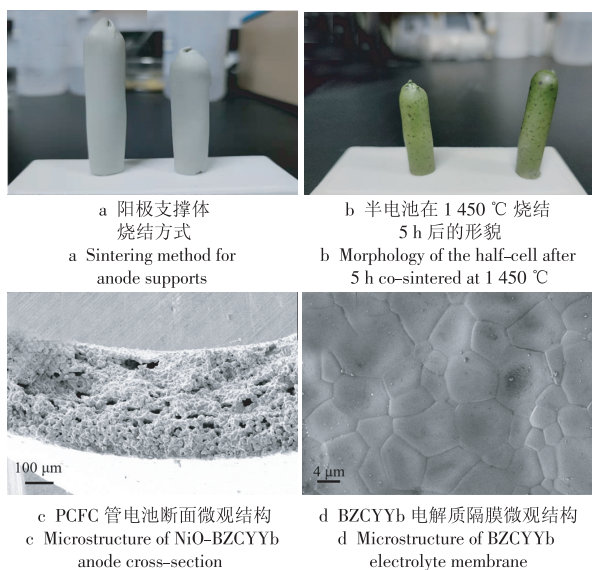


图 4 直径 12 mm 阳极支撑体结构

Fig. 4 Structure of an anode support with a diameter of 12 mm

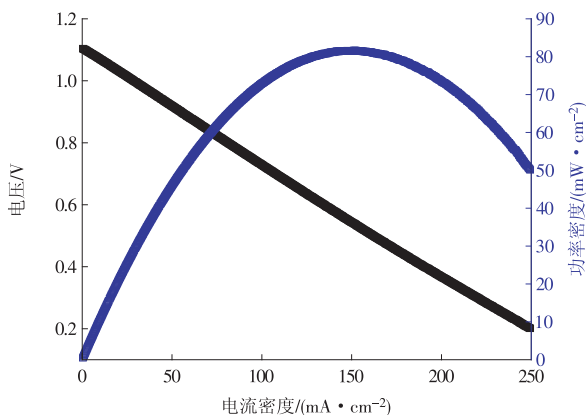
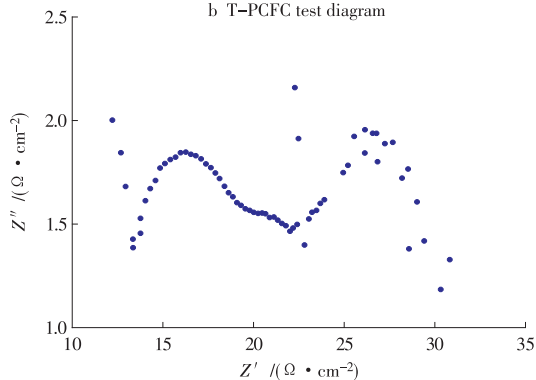
a 以湿润氢气和环境空气为燃料和氧化剂在 600 °C 时的电流-电压和功率密度曲线
a I-V curve of T-PCFC at 600 °C with wet hydrogen and ambient air as fuel and oxidantb T-PCFC 测试图
b T-PCFC test diagramc 电化学阻抗谱图
c Electrochemical impedance spectroscopy

图 5 T-PCFC 测试及电性能

Fig. 5 T-PCFC test and its electrical properties

研究者工作中制备的 $10 \mu\text{m}$ 左右^[31], 厚度增加了近 3 倍, 这就造成了欧姆阻抗的增加, 表现在 600°C 时的欧姆阻抗显著增加到 $14 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 如图 5c 所示; 另一方面来源于过多的阴极极化损失, 极化阻抗在 600°C 时为 $16 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 显然还需进一步探索。

3 结论

使用相转化法成功制备出 NiO-BZCYYb 阳极支撑体, 通过共烧结方法一步完成烧结, 节省了 BZCYYb 原料粉的制备, 高温烧结后的阳极层内存在大量的贯通孔隙保证了燃料气体的扩散速度, 且涂覆法制备出厚度 $30 \mu\text{m}$ 的 BZCYYb 电解质, 在保证致密度的同时却增加了电解质的欧姆损耗。对 T-PCFC 在 600°C 的开路电压为 1.1 V , 最大功率密度为 $80 \text{ mW}/\text{cm}^2$; 欧姆阻抗为 $14 \Omega \cdot \text{cm}^2$; 极化阻抗为 $16 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。功率密度与电池阻抗的数据表明还需要对管式 PCFC 的电解质厚度和阴极结构的制备进行优化改善。

参考文献:

- [1] OZGÜR A, HIRONORI N, TATSUMI K. Current and temperature distributions in-situ acquired by electrode-segmentation along a microtubular solid oxide fuel cell operating with syngas [J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 1053-1061.
- [2] LI T, WU Z, LI K. High-efficiency, nickel-ceramic composite anode current collector for micro-tubular solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2015, 280: 446-452.
- [3] MARK W, THEO E, SAFFA R, et al. An experimental investigation of a micro-tubular SOFC membrane-separated liquid desiccant dehumidification and cooling trigeneration system [J]. Applied Thermal Engineering, 2017, 120: 64-73.
- [4] OUJEN H, AMAN D, ROBERT S. The development of current collection in micro-tubular solid oxide fuel cells——A review [J]. Applied Sciences-Base, 2021, 11(3): 1077.
- [5] MAHMUD S, MUCHTAR A, SOMALU M R. Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2017, 72: 105-116.
- [6] ZHANG X, JIN Y, LI D, et al. A review on recent advances in micro-tubular solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2021, 506: 230135.
- [7] CIMEN F, BERRE K, MUSTAFA I. Simulation of hydrogen and coal gas fueled flat-tubular solid oxide fuel cell (FT-SOFC) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(5): 3429-3436.
- [8] LESSING P A. A review of sealing technologies applicable to

- solid oxide electrolysis cells [J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(10): 3465–3476.
- [9] SINGH R N. Sealing technology for solid oxide fuel cells (SOFC) [J]. Applied Ceramic Technology, 2007, 4(2): 134–144.
- [10] MAZLIND A, DZARFAN, HAMZAH F, et al. Development of high-performance anode/electrolyte/cathode micro-tubular solid oxide fuel cell via phase inversion-based coextrusion/cosintering technique [J]. Journal of Power Sources, 2020, 467: 228345.
- [11] KONG W, ZHANG W, ZHANG S, et al. Residual stress analysis of a micro-tubular solid oxide fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(36): 16173–16180.
- [12] KENDALL M, MEADOWCROFT D, KENDALL K. Microtubular solid oxide fuel cells (mSOFCs) [J]. Solid Oxide Fuel Cells, 2013, 57(1): 123–131.
- [13] DURANGO O, JONATHAN U, HERNAN V, et al. Ascendable method for the fabrication of micro-tubular solid oxide fuel cells by ram-extrusion technique [J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 2602–2611.
- [14] LAGUNA-BERCERO M A, MONZÓN H, LARREA A, et al. Improved stability of reversible solid oxide cells with a nickelate-based oxygen electrode [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(4): 1446–1453.
- [15] SOYDAN M, AKDUMAN Y, ABDULLATIF D, et al. Evaluation of the sintering regime on the mechanical and physical properties of the NiO – YSZ anode support tubes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(43): 26933–26942.
- [16] REN C, ZHANG Y, XU Q, et al. Effect of non-solvent from the phase inversion method on the morphology and performance of the anode supported microtubular solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(11): 6926–6933.
- [17] CHEN C, LIU M, YANG L, et al. Anode-supported micro-tubular SOFCs fabricated by a phase-inversion and dip-coating process [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(9): 5604–5610.
- [18] JAMIL M, OTHMAN, RAHMAN A, et al. Role of lithium oxide as a sintering aid for a CGO electrolyte fabricated via a phase inversion technique [J]. Rsc Advances, 2015, 5(72): 58154–58162.
- [19] YANG C, JIN C, CHEN F. Micro-tubular solid oxide fuel cells fabricated by phase-inversion method [J]. Electrochemistry Communications, 2010, 12(5): 657–660.
- [20] LIU T, WANG Y, REN C, et al. Novel light-weight, high-performance anode-supported microtubular solid oxide fuel cells with an active anode functional layer [J]. Journal of Power Sources, 2015, 293: 852–858.
- [21] CHERNG S, WU C, YU A, et al. Anode morphology and performance of micro-tubular solid oxide fuel cells made by aqueous electrophoretic deposition [J]. Journal of Power Sources, 2013, 232: 353–356.
- [22] YU A, WU C, YE H, et al. Effects of layer thickness on the performance of micro-tubular solid oxide fuel cells made by sequential aqueous electrophoretic deposition [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(40): 14072–14076.
- [23] LÓPEZ-ROBLEDÓ J, LAGUNA-BERCERO A, SILVA J, et al. Electrochemical performance of intermediate temperature micro-tubular solid oxide fuel cells using porous ceria barrier layers [J]. Ceramics International, 2015, 41(6): 7651–7660.
- [24] LAGUNA-BERCERO A, HANIFI R, ETSSELL H, et al. Microtubular solid oxide fuel cells with lanthanum strontium manganite infiltrated cathodes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(15): 5469–5474.
- [25] MORALES M, LAGUNA-BERCERO A. Influence of anode functional layers on electrochemical performance and mechanical strength in microtubular solid oxide fuel cells fabricated by gel-casting [J]. ACS Applied Energy Materials, 2018, 1(5): 2024–2031.
- [26] NADER H, DHRUBA P, DU Yanhai. Inert substrate-supported microtubular solid oxide fuel cells based on highly porous ceramic by low-temperature co-sintering [J]. Ceramics International, 2019, 45(1): 579–587.
- [27] HEDAYAT N, PANTHI D, DU H. Fabrication of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells by sequential dip-coating and reduced sintering steps [J]. Electrochimica Acta, 2017, 258: 694–702.
- [28] REN C, GAN Y, YANG C, et al. Fabrication and characterization of direct methane fueled thin film SOFCs supported by microchannel-structured microtubular substrates [J]. Acs Applied Energy Materials, 2020, 3(2): 1831–1841.
- [29] MILCAREK J, DEBIASE P, JEONGMIN A. Investigation of startup, performance and cycling of a residential furnace integrated with micro-tubular flame-assisted fuel cells for micro-combined heat and power [J]. Energy, 2020, 196: 117148.
- [30] LIU Y, YANG L, LIU M, et al. Enhanced sinterability of $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ by addition of nickel oxide [J]. Journal of Power Sources, 2011, 196(23): 9980–9984.
- [31] ZHONG Z, XU X, ZHANG Z, et al. Microwave sintering of high-performance $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{Yb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (BZCYyb) electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(60): 25367–25377.

(本文责编: 齐琳)

作者简介:

闫雪玲(2000),女,从事质子交换膜燃料电池催化剂研究, 2275426549@qq.com;

洪涛*(1989),男,副教授,博士,从事固体氧化物燃料电池研究, taoh@hfut.edu.cn。

*为通信作者。