



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709457 A

(43) 申请公布日 2022.07.05

(21) 申请号 202210229814.7

(22) 申请日 2022.03.10

(71) 申请人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县福州大学城乌龙江北大道2号福州大学

(72) 发明人 彭开萍 潘贤

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

专利代理师 俞舟舟 蔡学俊

(51) Int. Cl.

H01M 8/1016 (2016.01)

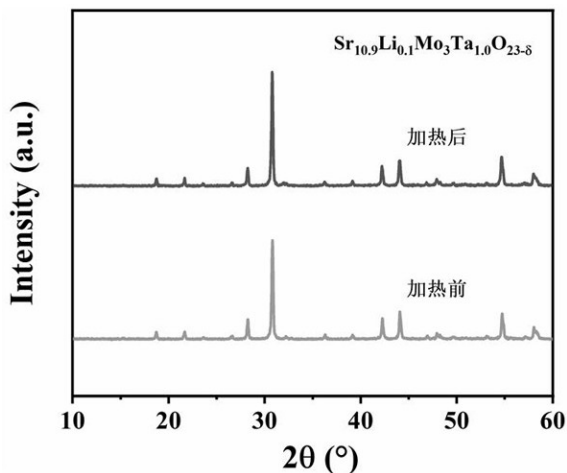
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种双掺杂的中温固体氧化物燃料电池电解质及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种双掺杂的中温固体氧化物燃料电池电解质及其制备方法,采用溶胶凝胶-燃烧法制备了一种具备高结构稳定性和优良电导率的中温固体氧化物燃料电池电解质,其化学式为 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-\delta}$ 。该电解质在中高温环境中表现出极佳的结构稳定性,在空气气氛下,800℃时的离子电导率达到0.013 S/cm,满足中温固体氧化物燃料电池对电解质材料的要求。



1. 一种双掺杂的中温固体氧化物燃料电池电解质,其特征在于,所述燃料电池电解质的化学式为 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 1.1$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种双掺杂的中温固体氧化物燃料电池电解质的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 按 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-\delta}$ 的化学计量比称取 Ta_2O_5 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,并按金属阳离子与乙二醇、柠檬酸的摩尔比为1:2:2称取乙二醇和柠檬酸;

2) 将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸分别加入到蒸馏水中进行溶解;

3) 将步骤2)所得的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液依次倒入柠檬酸溶液中,然后向溶液中加入 Ta_2O_5 ,再滴入乙二醇;

4) 向溶液中逐滴加入质量浓度为15%-20%的氨水,以调节溶液pH值为7-8;

5) 将步骤4)得到的混合溶液放入恒温磁力搅拌器中加热至 80°C ,然后保持在 80°C 下连续搅拌,直至形成凝胶;

6) 将凝胶移入蒸发皿中,加热直至形成蓬松的氧化物粉末;

7) 将所得氧化物粉末加热至 $800 \pm 10^\circ\text{C}$,保温 2 ± 0.1 小时以消除残留有机物,然后在 $1100 \pm 10^\circ\text{C}$ 保温 12 ± 0.1 小时随炉冷却,形成 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-\delta}$ 电解质粉末。

3. 根据权利要求1所述的电解质的应用,其特征在于:用于固体氧化物燃料电池,该电池的工作温度为 $800^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 。

一种双掺杂的中温固体氧化物燃料电池电解质及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于燃料电池电解质技术领域,具体涉及一种双掺杂的中温固体氧化物燃料电池电解质及其制备方法。

背景技术

[0002] 当今社会一个亟待解决的问题是发展可持续的能源,以此来应对全球变暖引发的环境危机以及有限的自然资源的开采问题。先进的能源转换与存储技术,如:燃料电池、锂电池、太阳能电池等正在急迫地发展中。燃料电池是未来能源产出系统中最领先的技术之一,以发电效率高、无腐蚀、低污染等优良特性而引人注目,被视为最佳绿色能源方案之一。

[0003] 固体氧化物燃料电池(SOFC)具有能量转换效率高、成本低、长期稳定性好的特点。SOFC可以使用各种含碳的化石燃料作为燃料,在能量转换过程中燃料不直接燃烧,这极大地提高了能量转化效率,避免或减少了有毒气体以及粉尘等污染物的产生。SOFC的工作温度在500℃~1000℃,其副产品是高品质的热和水蒸气,在热-电联供的情况下,能量利用率可以高达80%左右,具有清洁、高效的特点。

[0004] 目前已经被商业应用的SOFC的工作温度一般都在1000℃,在如此高的温度下电池长时间运行势必会引起电解质与电极反应形成高电阻界面,电导率下降;电极烧结,气孔率和催化性能下降;各组成部件之间由于热膨胀系数不一致,在界面处产生应力而开裂,使得电池的安全性和稳定性大大降低。因此,降低SOFC的工作温度是可有效降低其系统成本、提高其稳定性。本发明的电解质材料可以在中高温下获得极佳的结构稳定性和高的电导率,满足中温SOFC电解质材料的要求。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种双掺杂的中温固体氧化物燃料电池电解质及其制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种双掺杂的中温固体氧化物燃料电池电解质,其化学式为 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-\delta}$, $0 \leq \delta \leq 1.1$ 。

[0007] 制备方法,包括以下步骤:

$\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-\delta}$ 电解质粉末的制备方法:

- 1) 按 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-\delta}$ 的化学计量比称取 Ta_2O_5 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,并按金属阳离子与乙二醇、柠檬酸的摩尔比为1:2:2称取乙二醇和柠檬酸;
- 2) 将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸分别加入到蒸馏水中进行溶解;
- 3) 将步骤2)所得的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, LiNO_3 溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液依次倒入柠檬酸溶液中,然后向溶液中加入 Ta_2O_5 ,再滴入乙二醇;
- 4) 向溶液中逐滴加入质量浓度为15%-20%的氨水,以调节溶液pH值为7-8;

5) 将步骤4)得到的混合溶液放入恒温磁力搅拌器中加热至80℃,然后保持在80℃下连续搅拌,直至形成凝胶;

6) 将凝胶移入蒸发皿中,放在电炉上加热,直至形成蓬松的氧化物粉末;

7) 将所得氧化物粉末加热至 $800 \pm 10^\circ\text{C}$,保温 2 ± 0.1 小时以消除残留有机物,然后在 $1100 \pm 10^\circ\text{C}$ 保温 12 ± 0.1 小时随炉冷却,形成 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 粉末;

$\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质片的制备方法:

将制得的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 粉末球磨10h,干燥,加入适量PVB(10wt.%)作为粘接剂,研磨均匀后取适量倒入模具中,在100MPa的压力下,制成直径为 $12 \pm 0.1\text{mm}$ 、厚度为 $1 \pm 0.1\text{mm}$ 的圆片,将圆片以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 $500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 保温1h排胶,随后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1300 \pm 10^\circ\text{C}$ 保温 12 ± 0.1 小时,得到致密的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质圆片。

[0008] 本发明的优点在于:

双层钙钛矿型氧化物 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ 由于具有缺陷的框架,使其表现出较高的氧离子迁移率,从而可作为电解质应用于固体氧化物燃料电池。但是 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ 相结构不稳定,在 400°C 时会发生 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23} \rightarrow \text{SrMoO}_4$ 的转变,同时伴随着电导率的急剧下降,这极大限制了此类材料的应用。本发明针对该材料不足,通过溶胶凝胶-燃烧法制备了锂、钽双掺杂新型的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质,该电解质材料在SOFC运行温度 600°C — 800°C 范围内不会发生相转变,仍然保持双钙钛矿结构,并且电导率高于 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ (800°C 下 $8.72 \times 10^{-3}\text{S}/\text{cm}$)。在空气气氛下, 800°C 时 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 的离子电导率达到 $0.013\text{ S}/\text{cm}$ 。因此, $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质具有结构稳定性好、导电性能优良等特点,是一种极具潜力的中温SOFC氧离子导体电解质。

[0009] 优点: $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质是纯氧离子导体,在SOFC的使用温度下,始终保持 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ 的钙钛矿结构,不会发生 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23} \rightarrow \text{SrMoO}_4$ 的转变,具有结构稳定、电导率高的特点,适合应用于中温固体氧化物燃料电池。

[0010] 用途:用作中温固体氧化物燃料电池的电解质。

附图说明

[0011] 图1为 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ 片的 800°C 保温24小时前后XRD对比图谱。 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ 片在 800°C 下保温24小时后,已经完全转变成 SrMoO_4 ;

图2为本发明制备的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 片的 800°C 保温24小时前后XRD对比图谱。本发明 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质经过 800°C 保温24小时后仍维持原有结构;

图3为 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ 和 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质在不同测试温度下的总电导率图。 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质的电导率明显高于 $\text{Sr}_{11}\text{Mo}_4\text{O}_{23}$ 电解质的电导率。在 800°C 下, $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质的电导率达到了 $0.013\text{ S}/\text{cm}$ 。

具体实施方式

[0012] 为了让本发明的上述特征和优点能更明显易懂,下文特举实施例,作详细说明。本发明的方法如无特殊说明,均为本领域常规方法。

[0013] 实施例1

1. $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质粉末的制备方法:

- 1) 按 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 的化学计量比称取 Ta_2O_5 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 并按金属阳离子与乙二醇、柠檬酸的摩尔比为1:2:2称取乙二醇和柠檬酸;
- 2) 将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸分别加入到蒸馏水中进行溶解;
- 3) 将步骤2)所得的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, LiNO_3 溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液依次倒入柠檬酸溶液中, 然后向溶液中加入 Ta_2O_5 , 再滴入乙二醇;
- 4) 向溶液中逐滴加入质量浓度为15%-20%的氨水, 以调节溶液pH值为7-8;
- 5) 将步骤4)得到的混合溶液放入恒温磁力搅拌器中加热至 80°C , 然后保持在 80°C 下连续搅拌, 直至形成凝胶;
- 6) 将凝胶移入蒸发皿中, 放在电炉上加热, 直至形成蓬松的氧化物粉末;
- 7) 将所得氧化物粉末加热至 $800 \pm 10^\circ\text{C}$, 保温 2 ± 0.1 小时以消除残留有机物, 然后在 $1100 \pm 10^\circ\text{C}$ 保温 12 ± 0.1 小时随炉冷却, 形成 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 粉末;

2. $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质片的制备方法:

将制得的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 粉末球磨10h, 干燥, 加入适量PVB(10wt.%)作为粘接剂, 研磨均匀后取适量倒入模具中, 在100MPa的压力下, 制成直径为 $12 \pm 0.1\text{mm}$ 、厚度为 $1 \pm 0.1\text{mm}$ 的圆片, 将圆片以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 $500^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$ 保温1h, 随后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 $1300 \pm 10^\circ\text{C}$ 保温 12 ± 0.1 小时, 得到致密的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质圆片。

[0014] 具体的:

(一) 1摩尔 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质粉末的制备:

- 1) 称取2306.771g (10.9mol) $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 6.895g (0.1mol) LiNO_3 , 529.654g (0.42mol) $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 220.990g (0.5mol) Ta_2O_5 , 1862.100g (30mol) 乙二醇和6304.200g (30mol) 柠檬酸;
- 2) 将 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, LiNO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和柠檬酸分别加入到蒸馏水中进行溶解;
- 3) 将步骤2)所得的 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, LiNO_3 溶液, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液依次倒入柠檬酸溶液中, 然后向溶液中加入 Ta_2O_5 , 再滴入乙二醇;
- 4) 向溶液中逐滴加入浓度为15wt%的氨水, 以调节溶液pH值为7;
- 5) 将步骤4)得到的混合溶液放入恒温磁力搅拌器中加热至 80°C , 然后保持在 80°C 下连续搅拌, 直至形成凝胶;
- 6) 将凝胶移入蒸发皿中, 放在电炉上加热, 直至形成蓬松的氧化物粉末;
- 7) 将所得氧化物粉末加热至 800°C , 保温2小时以消除残留有机物, 然后在 1100°C 保温12小时, 随炉冷却, 形成 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 粉末;

(二) $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质片的制备方法:

将制得的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 粉末球磨10h, 干燥, 加入适量PVB(10wt.%)作为粘接剂, 研磨均匀后取适量倒入模具中, 在100MPa的压力下, 制成直径为12mm、厚度为1mm的圆片, 将圆片以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度升温到 500°C 保温1h, 随后以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温至 1300°C 保温12小时, 得到致密的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质圆片。

[0015] 电导率的测试方法:

电解质的交流电导采用两端子法测定。将 1300°C 下烧结12小时后所得的 $\text{Sr}_{10.9}\text{Li}_{0.1}\text{Mo}_3\text{Ta}_{1.0}\text{O}_{23-8}$ 电解质圆片两面涂上银浆, 然后于 400°C 焙烧2h后制得银电极。用银丝将两端的银电极与交流阻抗仪连接。采用的交流阻抗仪为美国Gamry公司型号为

Interface 1000电化学工作站,扰动电位30mV,测定频率范围0.1Hz-1MHz,测试温度为450-800℃,在空气气氛中每隔着50℃测定一次。电导率采用如下公式计算:

$$\sigma = \frac{h}{RS}$$

式中, σ 为电解质电导率,S/cm;

h 为电解质片厚度,单位cm;

R 为电解质电阻,单位 Ω ;

S 为电解质片横截面积,单位 cm^2 。

[0016] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

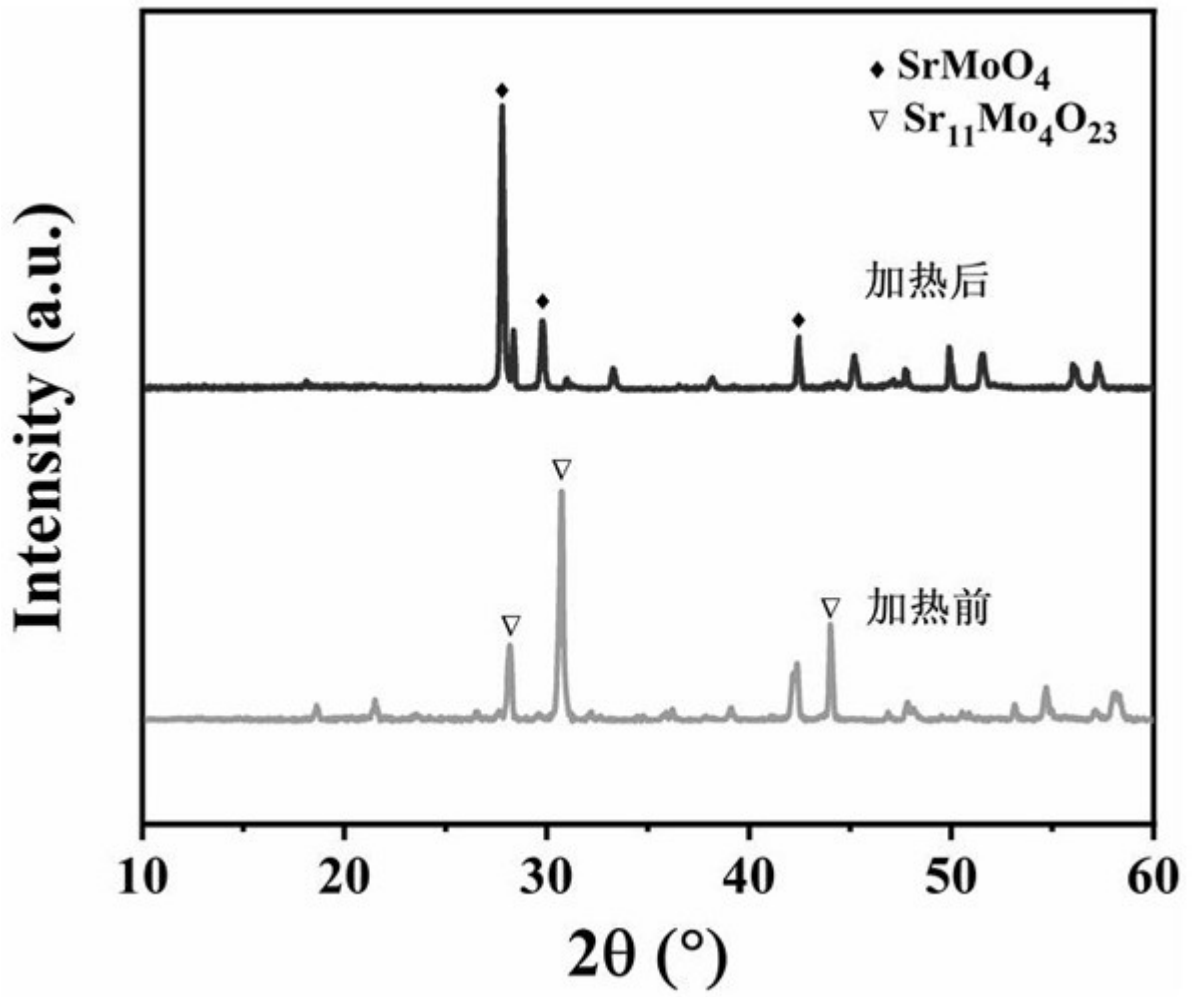


图1

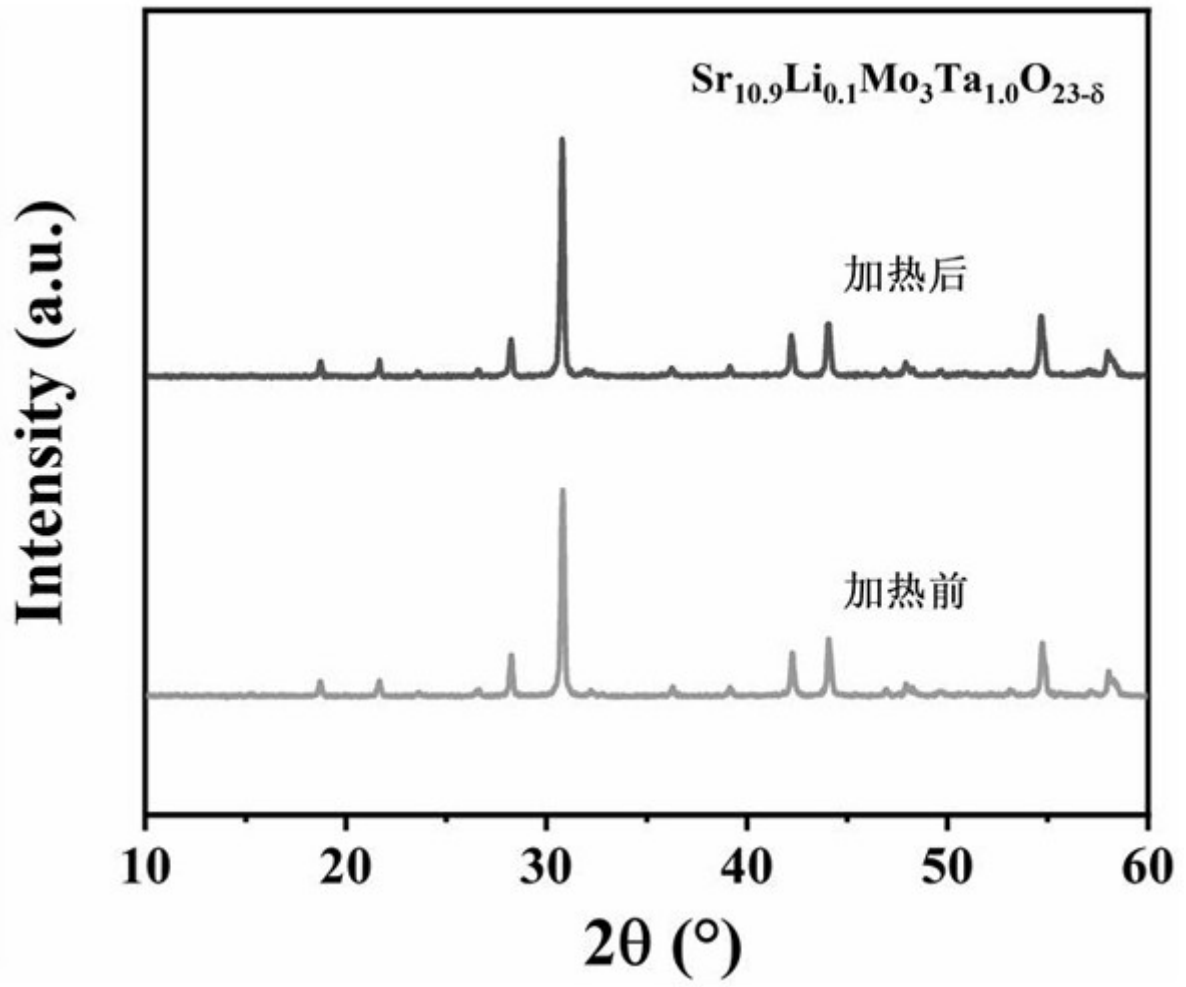


图2

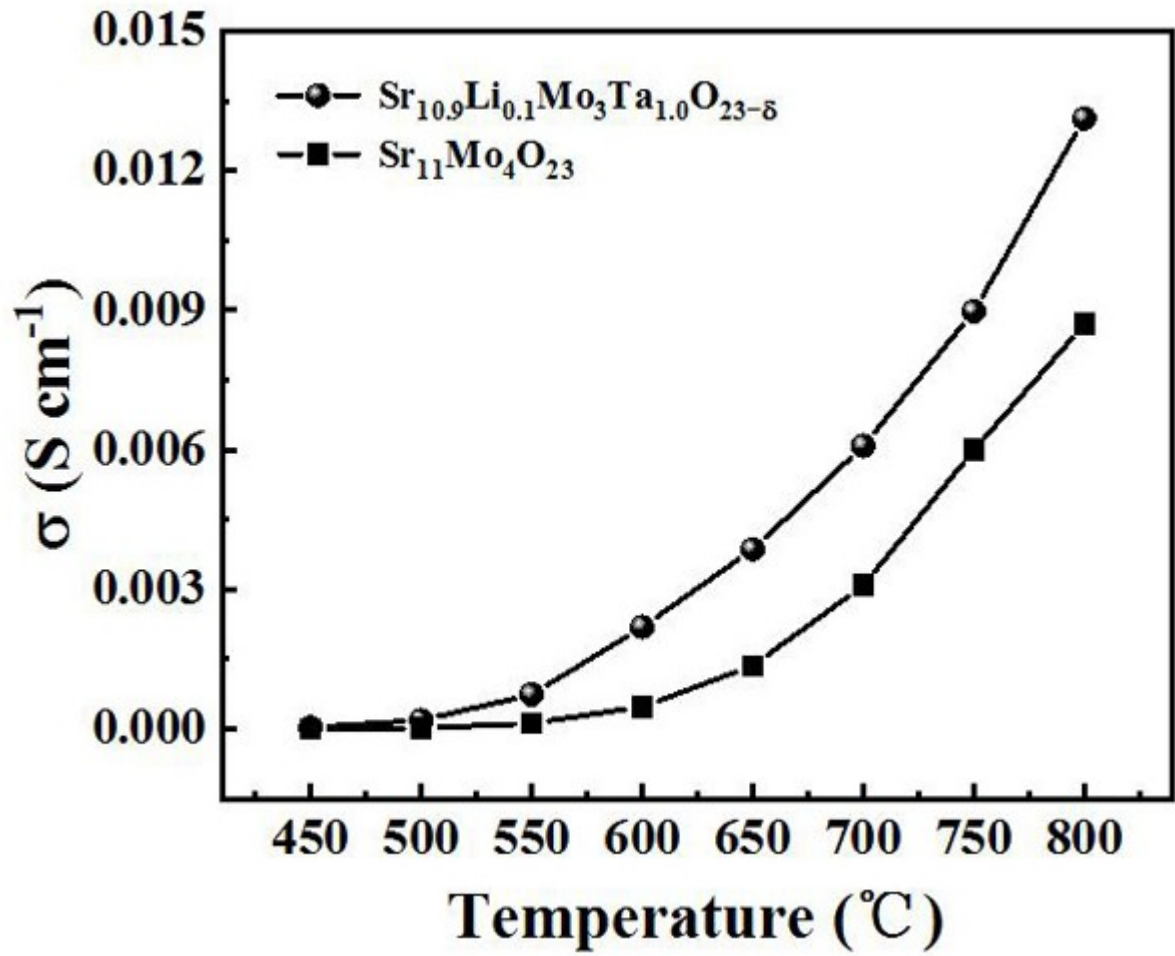


图3