

固体氧化物燃料电池 LSCF-SDC 纳米复合阴极制备及性能研究

聂丽芳¹ 刘俊成^{*,1} 张玉军²

(¹天津工业大学材料科学与工程学院,天津 300160)

(²山东大学材料科学与工程学院,济南 250061)

摘要: 利用硝酸盐溶液一次浸渗工艺在 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)表面涂覆 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2}$ (SDC)纳米颗粒,制备了 LSCF-SDC 纳米结构复合阴极。微观结构分析显示 SDC 纳米颗粒在 LSCF 表面均匀分布并且颗粒大小均一。界面阻抗图谱表明 SDC 浸渗极大的降低了 LSCF 阴极的界面极化阻抗,在 750 和 650 °C 仅为 0.074, 0.44 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。LSCF-SDC 复合阴极的表现活化能为 1.42 eV,略小于纯 LSCF 阴极。与混合法制备的 LSCF-GDC 复合电极相比,采用浸渗工艺制备的 LSCF-SDC 纳米结构复合阴极也显示出良好的电化学催化活性。

关键词: LSCF 阴极; SDC 纳米颗粒; 浸渗工艺; SOFC

中图分类号: TM911.4 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2011)10-1909-05

Fabrication and Characterization of LSCF-SDC Composite Cathode by Infiltration Process for SOFCs

NIE Li-Fang¹ LIU Jun-Cheng^{*,1} ZHANG Yu-Jun²

(¹School of Materials Science and Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

(²School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

Abstract: Porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathodes were coated with a thin film of $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.95-\delta}$ (SDC) using a one-step infiltration process. The SDC infiltrated LSCF cathodes were characterized by electronic microscope and impedance spectra. Examination of the microstructures reveals that well-distributed SDC nanoparticles are formed on the surface of LSCF grains with a relatively narrow size distribution. Impedance analysis indicates that the SDC infiltration has dramatically reduced the polarization of LSCF cathode, reaching the interfacial resistances of 0.074, and 0.44 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ at 750 and 650 °C, respectively. The activation energy of SDC infiltrated LSCF cathodes is 1.42 eV, which is a little lower than the blank LSCF cathodes. The SDC infiltrated LSCF cathodes also shown an electrocatalytic activity comparable to or better than that of LSCF-GDC composite cathodes.

Key words: LSCF cathode; SDC; infiltration method; SOFC

固体氧化物燃料电池 (Solid oxide fuel cells, SOFCs) 以其高的能量转化率,全固态组件以及燃料多样性等优点成为近年来燃料电池领域研究的热点^[1-2]。研究和开发在中低温(600~800 °C)工作的固体氧化物燃料电池(IT-SOFCs),可以扩大组元材料的选择范围并且有效地提高电池长期运行的稳定性,

是目前固体氧化物燃料电池的发展方向。但是,工作温度的降低使电解质的欧姆阻抗迅速增加,同时电极的界面阻抗增大^[3-4]。采用阳极支撑的电池结构以及电解质薄膜化技术可以解决电解质欧姆阻抗随温度降低升高的问题,因此,降低中低温下电极极化损失,尤其是氧在阴极的还原反应所导致的极

收稿日期:2011-03-30。收修改稿日期:2011-05-09。

*通讯联系人。E-mail: jchliu@tjpu.edu.cn, Tel: 022-24584461

化,是提高 IT-SOFCs 性能的一种有效方法。(La,Sr)(Co,Fe) $O_{3-\delta}$ (LSCF)是目前广泛应用的中低温固体氧化物燃料电池的阴极材料,与传统的(La,Sr) $MnO_{3-\delta}$ (LSM) 阴极材料相比,LSCF 具有高的氧离子-电子混合导电性以及更好的氧催化活性^[5-9]。然而 LSCF 不能直接应用于氧化钇稳定氧化锆(YSZ)电解质,这是由于在 900 °C 时 Sr 与 ZrO_2 反应生成 $SrZrO_3$ ^[7]。因此在许多研究中,钆或钐掺杂的氧化铈(GDC 或者 SDC) 隔离层常用于 LSCF 和 YSZ 之间以防止两者之间的反应^[8]。

中低温下 LSCF 阴极催化性能也可以通过添加具有氧离子传导性的物质,例如 GDC 或 SDC 来提高。Disastre^[9]研究了 LSCF- $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ 复合电极的电化学性能,结果表明在 GDC 的含量为 36vol% 时,复合阴极在 590 °C 具有最低的界面阻抗 $0.6 \Omega \cdot cm^2$,而纯 LSCF 阴极在相同条件下的界面阻抗为 $4 \Omega \cdot cm^2$;在对基于 YSZ 电解质 LSCF- $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ 复合阴极的研究发现^[10],在 700 和 750 °C 时界面阻抗分别为 0.548 和 $0.28 \Omega \cdot cm^2$ 。Jiang^[11]采用多次离子注入技术制备了 LSM-GDC 复合阴极,与纯 LSM 电极相比,复合电极的界面阻抗降低了 36 倍。Shah^[12]等报道了在 GDC 的多孔结构中通过浸渗 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 制备了 LSCF-GDC 复合电极,在 800 °C 煅烧后显示出良好的催化活性和稳定性,如在 600 °C 的界面阻抗为 $0.24 \Omega \cdot cm^2$ 且在 300 h 内性能稳定。

本研究拟对 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ 多孔电极表面浸渗 $Sm(NO_3)_3$ 、 $Ce(NO_3)_3$ 溶液,低温煅烧后制备 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ - $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (LSCF-SDC) 复合阴极。采用 XRD 和 SEM 分析了复合电极的物相组成以及微观形貌,用交流阻抗谱技术研究了 LSCF-SDC 复合电极的界面极化阻抗。

1 实验部分

1.1 对称电池的制备

YSZ 电解质圆片采用流延法制备并在 1 450 °C 烧结而成,直径为 13 mm,厚度为 600 μm 。 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ ($5.4 m^2 \cdot g^{-1}$, Fuelcell Material Co.) 粉体和石墨(Alfa Aesar)按一定比例混合后加入有机溶剂和分散剂球磨 24 h,然后依次加入塑性剂和结合剂再球磨 24 h 制备用于流延成型的浆料。LSCF 生坯使用刮刀式流延成型机制备(Richard E. Mistler, Inc.),厚度为 60 μm ,在空气中干燥 24 h 后,

修坯,坯体为直径 5 mm 的圆片。

采用电解质支撑 LSCF|SDC|YSZ|SDC|LSCF 对称电池结构研究电极的性能,对称电池两边具有相同的电极和结构。首先在 YSZ 电解质两侧分别滴涂 $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ (SDC)料浆,将 LSCF 坯体粘贴上,充分烘干后,对称电池在 1080 °C 烧结,得到多孔阴极。SDC 浆料由有机溶剂及有机添加剂球磨混合制备,其主要有两方面的作用:(1) 作为中间层阻止 LSCF 与 YSZ 在高温下反应;(2) 作为结合剂将 LSCF 生坯与电解质粘结。

1.2 浸渗过程

按照物质的量之比称取 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar),溶解在丙醇和水的混合溶剂中(丙醇与水的质量比为 0.6:1),溶液的浓度为 $0.25 mol \cdot L^{-1}$ 。为了形成均一稳定物相,溶液中分别加入甘氨酸和聚乙烯吡咯烷酮作为络合剂和分散剂。使用微量注射器控制浸渗溶液的体积为 10 μL ,浸渗后的电池在空气中充分干燥后,900 °C 煅烧 1 h。

浸渗后的电极以及空白电极分别使用 XRD(X'Pert PRO Alpha-1)以及 SEM(LEO 1530)分析其物相组成和微观形貌。

1.3 电化学性能测试

采用自制石英管测试装置测试复合阴极的电化学性能,如图 1 所示。将石英管置于电炉中,测试温度为 650~800 °C。阴极的界面阻抗在开路状态测量且测试时阴极两侧暴露于空气中,测试频率范围

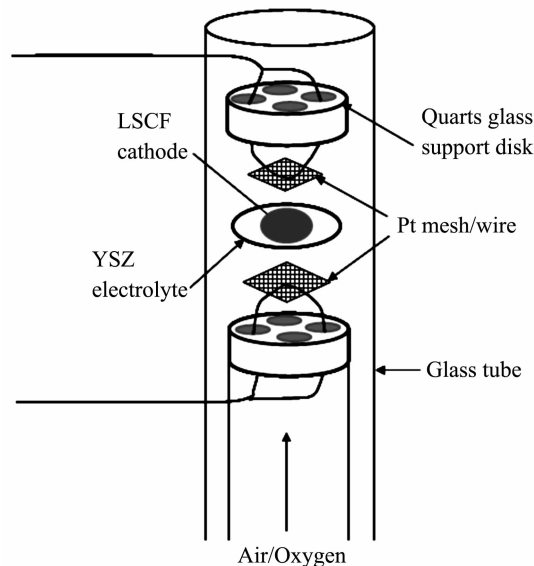


图 1 对称电池电化学测试装置

Fig.1 Sketch of symmetrical cell and test fixture

是从 0.01 Hz 到 100 kHz, 信号振幅是 10 mV, 在 EIS 测试之前, 对称电池在预定温度稳定 10 min。阴极的界面电阻(RI)是阻抗谱曲线从高频到低频在阻抗谱实轴上的截距。交流阻抗测试设备为 Solartron 1255 频率分析仪连接 Solartron 1286 电化学界面分析仪。

2 结果与讨论

图2 是纯 LSCF 阴极及 SDC 浸渗 LSCF 的 XRD 衍射图。从图中可以看出, 在 900 °C 煅烧 1 h 后, 浸渗的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 以及 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液形成了 SDC 单一相, 在 LSCF-SDC 复合电极中只有 LSCF 相和 SDC 相, 没有其它物相生成。

LSCF-SDC 复合电极的断口扫描图如图 3 (a)所示, 多孔 LSCF 阴极层的厚度在 50 μm 左右, SDC 中间层的厚度约为 5 μm , 采用浸渗法引入 SDC 纳米颗粒后阴极仍然保持多孔结构且多孔阴极与 SDC 中间层结合良好, 没有发现裂纹存在。图 3(b)是未浸渗前多孔 LSCF 的微观形貌, 可以看出 LSCF 晶粒直径在 300~500 nm, 晶界清晰, 说明 LSCF 电

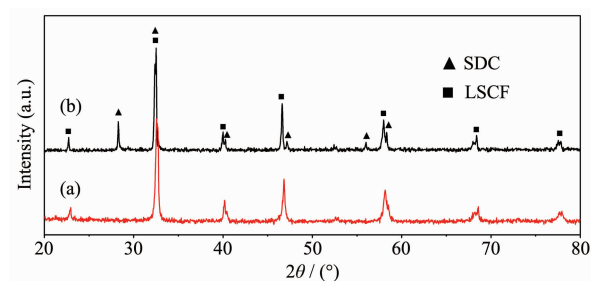


图2 LSCF 阴极及 LSCF-SDC 复合阴极的 XRD 衍射图: (a) LSCF 阴极; (b) LSCF-SDC 复合阴极

Fig.2 XRD patterns of (a) blank LSCF and (b) SDC infiltration LSCF cathode

极形成连续的网络结构。图 3(c)是浸渗 10 μL 0.25 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SDC 的复合电极的微观形貌, SDC 纳米颗粒在 LSCF 晶粒表面均匀分布, 颗粒粒径约为 80 nm, 且颗粒大小均一。Lou^[13-14]等研究认为, 添加乙醇等有机溶剂可以提高浸渗溶液在 LSCF 表面的润湿性, 有助于纳米颗粒在 LSCF 表面均匀分散。在我们的研究中, 丙醇和水混合作为溶剂, 并以聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂, 使得 SDC 纳米颗粒在 LSCF 表面均匀分散, 有效防止了颗粒的聚集。

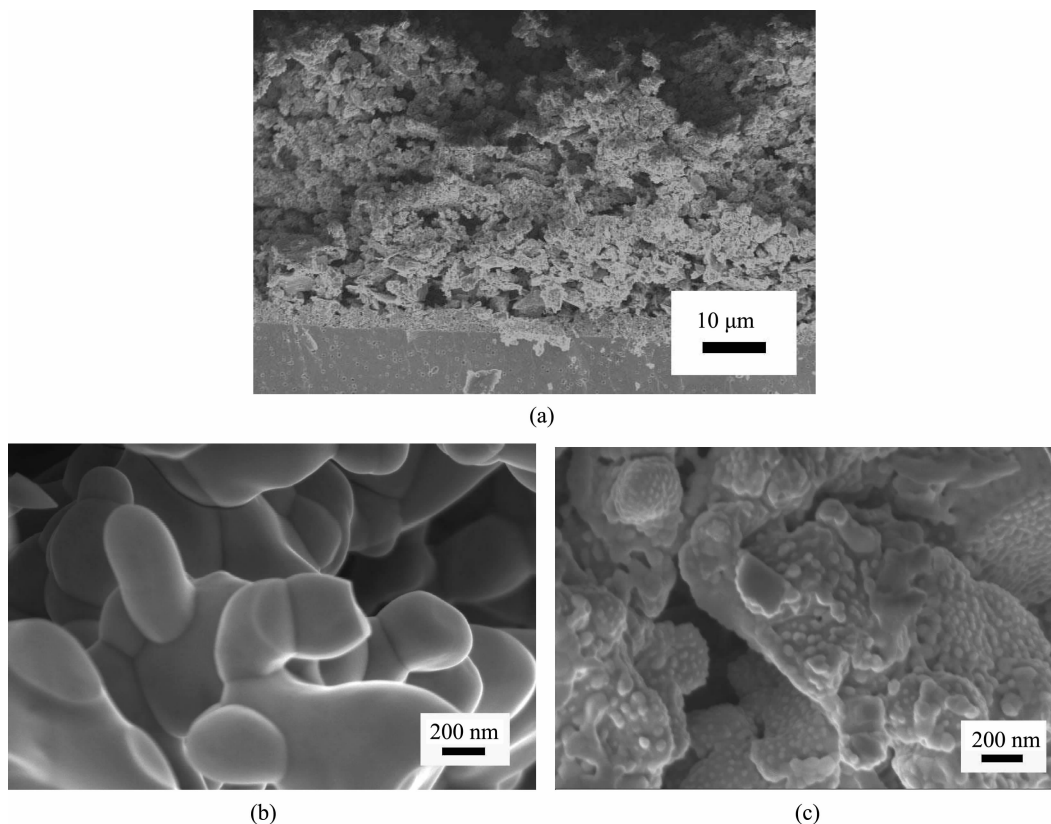


图3 (a) LSCF-SDC 复合电极断口微观形貌; (b) LSCF 电极微观形貌; (c) SDC 浸渗后 LSCF 电极微观形貌
Fig.3 (a) Cross-sectional view of LSCF-SDC composite cathode; (b) SEM images of LSCF cathode and (c) SEM images of LSCF-SDC cathode

图 4 是 LSCF-SDC 复合阴极在 650~800 °C 的电化学阻抗测试结果。电池阻抗图谱中,高频部分的交点值是电池的欧姆阻抗,主要来自于电池 YSZ 的电解质阻抗、阴极欧姆阻抗以及阴极与铂网集流体之间的接触电阻。电池低频部分的阻抗和高频部分阻抗的差值即为电池的界面极化阻抗(R_p),包括氧气在 LSCF-SDC 电极的吸附、解离以及氧离子在阴极内部扩散阻抗。为了便于比较不同反应温度下电极的极化电阻,图谱已经扣除了高频的电解质欧姆阻抗。从图中可以看出,SDC 浸渗后的 LSCF 阴极具有很好的电化学催化活性,在 800 °C 和 700 °C 的界面阻抗为 0.041, 0.17 $\Omega \cdot \text{cm}^2$, 远低于纯 LSCF 阴极的数值^[15-16]。

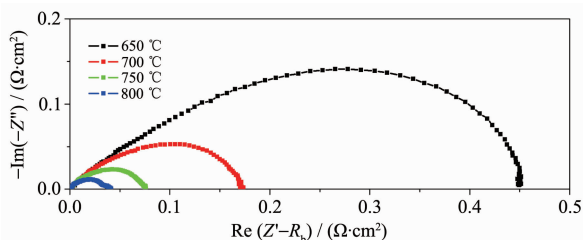


图 4 LSCF-SDC 复合阴极在 650~800 °C 的交流阻抗谱

Fig.4 Impedance spectra of a SDC infiltrated LSCF cathode measured at 650~800 °C

纯 LSCF 阴极与 LSCF-SDC 复合阴极的界面阻抗随温度变化的 Arrhenius 曲线如图 5 所示。从图中可以看出,与纯 LSCF 电极相比,SDC 浸渗后的 LSCF 电极界面阻抗明显降低,例如在纯 LSCF 在 750 °C 和 650 °C 的界面电阻为 0.15 和 1.09 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,与文献报道的数值接近^[17]。而 LSCF-SDC 复合电极在相同温度和条件下的值仅为 0.074 和 0.44 $\Omega \cdot \text{cm}^2$,比纯 LSCF 阴极的界面阻抗下降了 50%。浸渗后 LSCF-SDC 复合电极界面极化阻抗的降低归因于三相界面(Triple phase boundary, TPB)的增加。TPB 的增加来源于 2 个方面:其一,浸渗层为多孔阴极材料提供了 2 个连续的传输通道(离子相和电子相),这 2 个通道贯穿整个阴极内部,从而把 TPB 扩展到整个阴极;其二,新生成的纳米颗粒具有高的比表面积,增加了电子传导相和离子传导相之间的接触面积,从而增加了氧还原反应区域,提高了 LSCF-SDC 复合阴极的电化学催化活性。SDC 浸渗的 LSCF 复合电极的表观活化能为 1.42 eV,该值与文献^[10]中报道的 LSCF-SDC 复合电极的表观活化能接近,略小于纯 LSCF 电极的表观活化能 1.59 eV。因此,在 SDC 浸渗的 LSCF-SDC 电极中,纳米 SDC

颗粒使得复合三相界面长度增加,从而提供更多的供氧吸附解离的电化学反应区域。

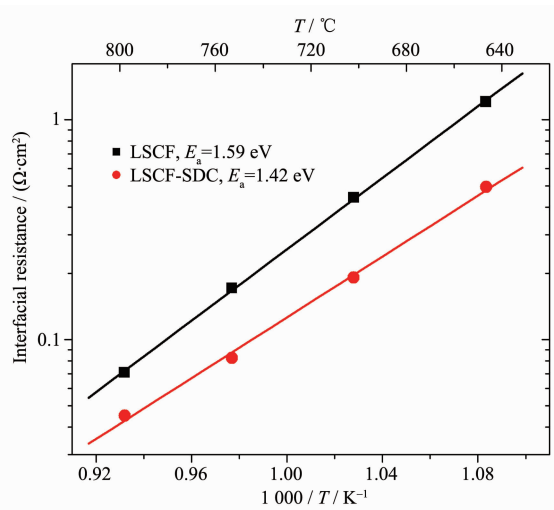


图 5 LSCF 阴极与 LSCF-SDC 复合阴极界面阻抗随温度变化的 Arrhenius 曲线

Fig.5 Activation energies for a blank & SDC-infiltrated LSCF cathodes

CeO₂ 基材料是目前广泛研究的中低温 SOFC 电解质。SDC 和 GDC 相对于其他氧化物掺杂的 CeO₂ 基材料具有更高的氧离子电导率和更好的稳定性,且两者在 600~800 °C 时的电导率几乎相同^[21]。图 6 对浸渗法制备的 LSCF-SDC 复合阴极的性能与文献中报道的混合法制备的 LSCF-GDC 复合阴极的性能进行了比较。从图中可以看出,在本研究中采用浸渗工艺制备的复合电极其电化学催化性能与文献中报道的混合法制备的 LSCF-GDC 复合阴极的性能相当,说明采用浸渗工艺制备的 LSCF-

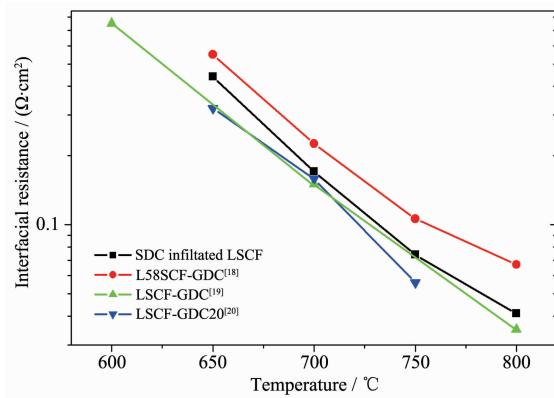


图 6 SDC 浸渗 LSCF 阴极界面阻抗与 LSCF-SDC 复合电极界面阻抗比较,图中的数字为引用参考文献

Fig.6 Comparison of interfacial resistance between SDC infiltrated LSCF cathodes and LSCF-GDC composite cathodes

SDC 复合阴极是一种工艺简单且性能良好的中温固体氧化物燃料电池的阴极材料。

3 结 论

通过硝酸盐溶液浸渗工艺, 在 LSCF 多孔阴极中引入了 SDC 纳米颗粒, 从而制备了 LSCF-SDC 复合阴极。XRD 分析表明, LSCF-SDC 复合电极中只有 LSCF 相和 SDC 相, 没有其它物相生成; SEM 扫描图显示新生成的 SDC 纳米颗粒均匀的分散在 LSCF 表面。LSCF-SDC 复合电极在 600~800℃ 范围内, 界面阻抗比纯 LSCF 阴极的界面阻抗下降了 50 %, 说明通过 SDC 浸渗能够改善 LSCF 阴极的催化活性, 从而进一步提高 LSCF 在中低温下的工作性能。同时, SDC 浸渗后的 LSCF 电极的氧化还原反应活化能降低, 而且与混合法制备的 LSCF-GDC 复合电极相比, 也显示了良好的电化学性能。

参考文献:

- [1] ZHANG Quan-Shen(张全生), WUTIAN Bao-Xiong(武田保雄). *Chin. J. Power Sources(Dianyuan Jishu)*, **2007**, **131**(5): 418-420
- [2] HAN Min-Fang(韩敏芳), PENG Su-Ping(彭苏萍). *Solid Oxide Fuel Cell Materials and Fabrication*(固体氧化物燃料电池材料及制备). Beijing: Science Press, **2004**.
- [3] Jiang S P, Wang W. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:1351-1357
- [4] SHAO Zong-Ping(邵宗平). *Prog. Chem.(Huaxue Jinzhan)*, **2011**, **23**:418-429
- [5] Murray E P, Tsai T and Barnett S A. *Solid State Ionics*, **1998**, **110**(3/4):235-243
- [6] ZHANG Han(张翰), XIA Chang-Rong(夏长荣). *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**, **26**(10):1875-1879
- [7] Tu H Y, Takeda Y, Imanishi N, et al. *Solid State Ionics*, **1999**, **117**:277-281
- [8] CHEN Jing(陈静), LIU Li-Na(刘丽娜), WANG Fang-Zhong(王方中), et al. *Mater. Sci. Tech.(Cailiao Kexue Yu Gongyi)*, **2011**, **19**(1):71-79
- [9] Dusastre V, Kilner J A. *Solid State Ionics*, **1999**, **126**:163-174
- [10] Fu C J, Sun K N, Zhang N. *Electrochimica Acta*, **2007**, **52**: 4589-4594
- [11] Jiang S P, Leng Y J, Chan S H. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2003**, **6**:A67-A70
- [12] Shah M, Barnett S A. *Solid State Ionics*, **2008**, **179**:2059-2064
- [13] Lou X Y, Liu Z, Wang S, et al. *J. Power Sources*, **2010**, **195**: 419-424
- [14] Lou X Y, Wang S, Liu Z, et al. *Solid State Ionics*, **2009**, **180**:1285-1289
- [15] Bebelis S, Kotsionopoulos N, Mai A, et al. *J. App. Electrochem.*, **2007**, **37**:15-20
- [16] Hsu C S, Hwang B H. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, **153**(8): A1478-A1483
- [17] Liu S M, Qian X L, Xiao J Z. *J. Sol-Gel Sci Technol*, **2007**, **44**:187-193
- [18] Fu Q, Sun K N, Zhang N Q, et al. *J. Solid State Electrochemical*, **2009**, **13**:455-467
- [19] Wang W G, Mogensen M. *Solid State Ionics*, **2005**, **176**:457-462
- [20] Murray E P, Sever M J, Barnett S A. *Solid State Ionics*, **2002**, **148**:27-34
- [21] Singhal S C, Kendall K. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Application*. Elsevier, **2003**:79-81