

固体氧化物燃料电池的纳米结构阴极的稳定性

洪 涛, 王 瑶, 夏长荣

(中国科学技术大学 材料科学与工程系, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 固体氧化物燃料电池的纳米结构阴极能够有效地提升电极的电化学性能以及电池的输出功率, 具有良好的应用前景。本文主要介绍纳米结构阴极的长期稳定性以及电极稳定性的理论模型。纳米结构阴极具有良好的长期稳定性。由于尺寸效应, 纳米结构能够抑制颗粒的高温生长, 并且可以显著减小电解质和催化剂之间热膨胀不匹配带来的微观应力, 使得两相之间保持良好的连接性。同时, 纳米结构能够很好地抵抗热循环导致的颗粒间界面断裂行为, 并在热循环中保持颗粒间的良好连接。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ 和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ 等阴极材料在使用纳米结构技术后, 阴极性能提升了 2.3~78 倍, 并在超过 1000 h 的测试中保持稳定的功率输出。

关 键 词: 固体氧化物燃料电池; 阴极; 纳米结构; 稳定性; 综述

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Nano-structure Effect on Solid State Fuel Cells Cathode Durability

HONG Tao, WANG Yao, XIA Chang-Rong

(Chinese Academy of Sciences Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026, China)

Abstract: Nano-structure could effectively enhance the electro-chemical properties of solid oxide fuel cell cathodes and the output power of single cells, which has a good application prospect. This article mainly focuses on the literatures reported about the long term stability of nano-structure cathode and electrode stability theoretical models. Nano-structure cathode has excellent stability at relatively low temperatures. Isothermal grain growth of nano-particles is self-limited because of the size effect. And nano-structure could significantly reduce the micro-strain induced by the misfit between electrolyte and electrocatalyst, which can keep the two phase in good contact. In addition, nano-structure can also weaken the interface break between two-phase particles in thermal cycle process. The performance of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ nano-structure cathodes increases by 2.3–78 times compared with traditional composites, and maintains a stable power output in 1000 h.

Key words: solid oxide fuel cells; cathode; nano-structure; durability; review

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种具有高转化效率和低污染排放的能量转换装置。阴极是 SOFC 的重要组成部分, 它的主要作用是为氧化剂的电化学还原反应提供场所。传统复合阴极由于烧结导致的结构粗化、阴极分层以及材料自身分解等原因, 其热循环稳定性和长期稳定性都比较差。例

如, Liu 等^[1]研究阳极支撑 SOFCs 的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)与 $\text{Y}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.9}$ (YSZ)界面时发现, 其在 750℃ 下以 0.75 A/cm² 的状态运行 1500 h 后, LSM 覆盖度和三相线长度分别减少 50%和 30%。根据 Zhang 等^[2]的模型, $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) 与 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ (SDC) 复合电极在 800℃ 下经过 7 次热循环后, 极化阻抗从

收稿日期: 2013-03-07; 收到修改稿日期: 2013-04-24

基金项目: 科技部 973 项目(2012CB215403) 973 Program (2012CB215403)

作者简介: 洪 涛(1989-), 男, 博士研究生. E-mail: taoh@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 夏长荣, 教授. E-mail: xiacr@ustc.edu.cn

1.2 Ω·cm² 增大到 1.5 Ω·cm²。

近些年, 纳米技术的发展为 SOFC 构建高性能阴极带来了广阔前景。电极-催化体系尺寸的降低, 不仅增加了三相线长度, 还提升了纳米颗粒的催化性能。此外, 纳米阴极的独特结构能够抑制颗粒的高温生长, 减缓两相不匹配导致的微观应力, 获得良好的热循环性能, 因此有利于提高电池的稳定性。纳米尺度的催化剂是通过硝酸盐在较低温度下分解形成的, 这种方法能有效抑制催化剂与电解质之间的反应, 同时扩大了阴极材料的选择范围。但是纳米结构电极经历长时间保温, 特别是高温测试后, 仍然存在颗粒粗化现象^[3-4]。

本文主要关注文献中纳米结构阴极的稳定性问题, 介绍纳米结构电极的长期性能, 以反映纳米尺寸对电极稳定性的影响。还介绍了电极稳定性的理论模型。

1 纳米结构阴极的稳定性

1.1 纳米结构阴极的构建及其性能

纳米结构电极具有理想的微观结构, 目前主要

有两种方法制备纳米结构电极。一种方法是两相纳米颗粒的简单混合^[5], 或者表面聚集大量颗粒的类似核壳结构的纳米复合电极^[6]。它是使用纳米颗粒作为籽晶, 通过共沉淀的方法制备的。首先将纳米颗粒(如 YSZ)的胶体悬浮液和金属硝酸盐溶液混合在一起; 然后将该混合物添加到 NH₄HCO₃ 溶液中, 使其在分散的 YSZ 颗粒表面成核为金属碳酸盐颗粒; 最终通过加热前驱体得到纳米复合颗粒。这种纳米复合颗粒由于提高了两相的相邻性和界面的相干性, 电化学性能和稳定性得到很大提升。另一种方法, 称为浸渍方法^[7-8], 是一种广泛使用的构建纳米电极的方法, 可以将纳米催化剂沉积在多孔骨架内。这个骨架预先与电解质在高温下共烧结, 且与电解质粘结, 形成牢固的结合体。不管是骨架和电解质之间的牢固连接, 还是骨架之间的良好结合都使它具有较高的机械强度和界面稳定性。这种纳米尺寸有利于获得高催化活性和更多的反应位点。如表 1 所示, 纳米结构的电极具有较低的极化阻抗和高功率输出, 性能提高可达几十倍。

表 1 纳米结构阴极的性能
Table 1 Performance of Nano-structured Cathode

Impregnated nanoparticle	Scaffold	Performance	Promotion factors, f_p	Ref
PrBaCo ₂ O ₅ (30wt%)	SDC	$R_E=0.08 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$		[9]
SDC	Sr ₂ Fe _{1.5} Mo _{0.5} O ₆	$R_E=0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 750^\circ\text{C}$		[10]
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	Sc _{0.1} Zr _{0.89} Ce _{0.01} O _{2-x}	$R_E=0.29 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$		[11]
LSM	Y _{0.5} Bi _{1.5} O _{2.75}	$P=1.13 \text{ W} \cdot \text{cm}^2 @ 750^\circ\text{C}$		[12]
Ag	BaCe _{0.8} Sm _{0.2} O _{2.9}	$R_E=0.11 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$		[13]
Ag	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	$P=0.98 \text{ W} \cdot \text{cm}^2 @ 800^\circ\text{C}$	3.3	[14]
LSC (55wt%)	SDC	$R_E=0.36 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$		[14]
LSC	SDC	$P=0.82 \text{ W} \cdot \text{cm}^2 @ 750^\circ\text{C}$		[15]
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	BaCe _{0.8} Sm _{0.2} O _{2.9}	$R_E=0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$		[16]
Y _{0.5} Bi _{1.5} O _{2.75} (50wt%)	LSM	$R_E=1.08 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$		[17]
Gd _{0.1} Ce _{0.9} O _{1.95} (5.8 mg/cm ²)	LSM	$R_E=0.21 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 700^\circ\text{C}$	56	[18]
Pd (1.8 mg/cm ²)	LSM/YSZ	$R_E=0.9 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$	78	[19]
LSM (~2 mg/cm ²)	YSZ	$R_E=1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$	44	[19]
Pd (1.2 mg/cm ²)	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	$R_E=2.9 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$	1.9	[20]
Gd _{0.1} Ce _{0.9} O _{1.95}	La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	$R_E=1.6 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$	3.4	[20]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	Gd _{0.1} Ce _{0.9} O _{1.95}	$R_E=0.25 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$	14	[21]
LSC (30vol%)	YSZ	$P=2.1 \text{ W} \cdot \text{cm}^2 @ 800^\circ\text{C}$		[22]
Pd (1.4 mg/cm ²)	YSZ	$R_E=0.22 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 700^\circ\text{C}$		[23]
Ba _{0.5} Sr _{0.5} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	LSM	$R_E=1.3 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 700^\circ\text{C}$	12	[24]
Sm _{0.5} Sr _{0.5} CoO ₃	LSM/YSZ	$R_E=8.5 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$	2.3	[25]
Y _{0.5} Bi _{1.5} O _{2.75}	LSM	$R_E=0.14 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 700^\circ\text{C}$		[26]
La _{0.6} Sr _{0.4} Co _{0.2} Fe _{0.8} O _{3-δ}	YSZ	$R_E=0.54 \Omega \cdot \text{cm}^2 @ 600^\circ\text{C}$		[27]

R_E : electrode polarization resistance; P : power density

1.2 纳米结构对稳定性影响的模型

尽管纳米结构电极具有优良的电化学性能, 但是对于要求运行寿命长达 50000 h 且要求衰退很小的商业应用来说, 仍然需要进一步优化。目前, 纳米结构对长期稳定性的影响很复杂, 它对颗粒尺寸、电极结构和其它一些因素如温度、电流密度和热循环都很敏感。理论上, 颗粒达到纳米尺寸后熔点降低, 表面扩散能力会显著增大, 颗粒粗化会明显增强。与此同时, 电池运行过程中颗粒自由能的下降造成颗粒间连接性和表面积减小, 并导致极化阻抗和欧姆阻抗的增大, 最终导致电池性能的下降。同时, 纳米颗粒活性很高以至于其发生化学反应的温度也相应降低, 导致其在电池运行过程中易形成惰性相。另一方面, 纳米阴极的独特结构也可以抑制颗粒的长大, 因为其高度均一的颗粒之间具有牢固的粘结性, 需要更大的能量才能打破连接键, 使得纳米颗粒的移动变得困难并抑制了颗粒粗化。这些性质使得纳米结构阴极能够克服自身的一些缺陷, 并获得良好的长期性, 同时大量的实验以及模型也证明, 相比于传统阴极, 纳米结构阴极具有更优异的长期以及热循环稳定性。

1.2.1 纳米尺寸对颗粒高温长大的影响

众所周知, 颗粒长大会致欧姆阻抗和极化阻抗的增大, 从而电池性能下降。在纳米阴极中, 颗粒尺寸在微米和纳米范围内, 颗粒生长的动力学机制也各不相同。根据 Burke 和 Turnbull^[28-29]引入的经典扩散动力学方程, 多晶材料的晶粒等温生长公式如下:

$$d^n - d_0^n = k_0 \cdot e^{-\frac{Q}{kT}} (t - t_0) \quad (1)$$

其中, d 代表在时刻 t 颗粒的平均尺寸, d_0 代表在时间 t_0 的初始尺寸, 而 k_0 是材料的常数, Q 是活化能, k 是波尔兹曼常数, T 是开氏温度, 这个公式正比于扩散常数 D 。晶粒长大指数 n 从 2 到 10, 且在一个固定的多晶体系内其取决于温度^[30]。微米颗粒随着烧结时间而长大, 这一特性在较高温度下很容易观察到。然而, 当颗粒尺寸减小达到纳米范围后, 晶粒粗化就不再遵循这一经典抛物线公式, 而是遵循晶粒自限弛豫公式。

$$d - d_0 = (d_L - d_0)(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}) \quad (2)$$

d_L 是晶粒尺寸, 而 τ 是弛豫时间。颗粒长大可能是由微观应力的弛豫造成的, 但是这个过程被纳米晶中广泛存在的晶界缺陷所抑制。纳米颗粒在最初长到某一极限尺寸后, 生长会停止, 并维持在这个

水平, 最终获得一个与烧结时间无关的稳定微观结构。然而, 这个弛豫理论只能在较低温度下应用, 因为如果温度高到足够活化体扩散, 再加上晶界扩散, 纳米晶的微观应力就会最终弛豫掉。这时, 常规的晶粒生长动力学就决定了其生长机理, 导致晶粒继续长大。

1.2.2 纳米结构对热循环稳定性的影响

Zhang 等建立了阴极热循环模型^[2], 与实验数据匹配良好, 如图 1(a)。在该模型中, 电极性能的下降是由两相不匹配造成的。离子电导相和电子电导相界面的断裂导致极化阻抗的增大。当电解质和催化剂的热膨胀系数 TEC 不同时, 温度变化 ΔT 就会导致应力 $\Delta \varepsilon$ 。在平衡状态, 这种不匹配应力会导致一对平衡且反向的压力, σ_i 施加在电解质相, 而 σ_j 作用在电催化剂相, 并保持 $\sigma_i = -\sigma_j = \sigma$ 。

$$\Delta \varepsilon = \sigma \left(\frac{1}{\tilde{E}_i} + \frac{1}{\tilde{E}_j} \right) \quad (3)$$

\tilde{E}_i 和 \tilde{E}_j 分别是电解质相和催化剂相的有效模量。应力使界面断裂, 进而导致三相线的减少和电化学性能的下降。而界面依然存在, 存在概率为 $P_{s,i-j}$, 可以通过 Weibull weakest-link 公式表达^[31-33]。

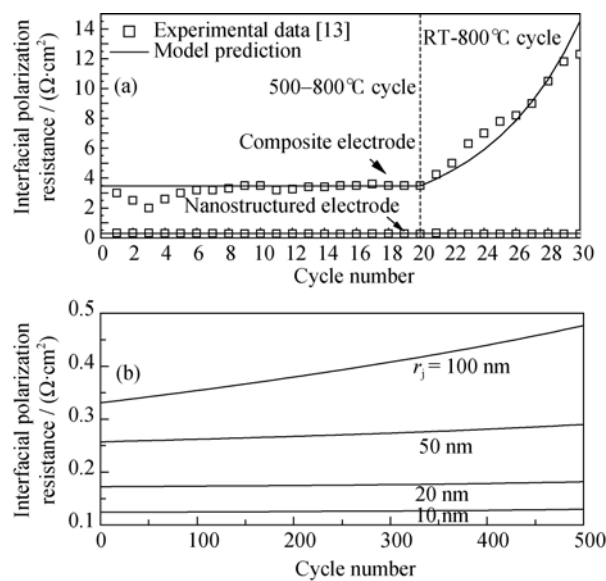


图 1 LSC($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$)在 SDC 上的界面极化阻抗(600°C)^[2]
Fig. 1 Interfacial polarization resistances (600°C) for LSC-based cathodes on SDC electrolytes^[2]
(a) Comparison between model prediction and experimental result for LSC-SDC composite cathode and nanostructured cathode in thermal cycle processes ($\Phi_i = \Phi_j = 0.5$, $\Phi_g = 0.41$, $r_i = 1 \mu\text{m}$, and $r_j = 1 \mu\text{m}$ for composite cathode; $r_i = 1 \mu\text{m}$ and $r_j = 50 \text{ nm}$ for nanostructured cathode). (b) Effects of nanoparticle size for LSC-SDC nanostructured cathode under thermal cycle treatment ($\Phi_i = \Phi_j = 0.5$, $\Phi_g = 0.41$, $r_i = 0.5 \mu\text{m}$, and RT-800°C cycle)

$$P_{s,i-j}(\sigma) = \exp\left(-r_{i-j}^2 \left(\frac{\sigma}{\sum_{i-j}}\right)^{m_{i-j}}\right) \quad (4)$$

Σ_{i-j} 和 m_{i-j} 是 Weibull 常数, 对应于 i 和 j 相的界面, $i-j$ 是 i 和 j 相中较小颗粒的半径, 例如浸渍电极中纳米颗粒半径。可以看出, 颗粒尺寸越小, 存在概率就越大。图 1(b) 显示, 随着浸渍颗粒的尺寸从 100 nm 减小到 10 nm, 电极稳定性显著增大。经过 500 次热循环后, 100 nm 颗粒的阻抗从 $0.33 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $0.48 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 衰减 45%, 而 10 nm 颗粒的阻抗只是从 $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $0.13 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。如图 2 所示, 相比于传统复合电极, 纳米电极更低的衰退率使其具有更好的长期稳定性。此外, 相比于传统复合电极, 浸渍电极的 $i-j$ 界面更为稳定。这种预测同样被 SDC-LSC 浸渍阴极的实验结果所证实^[2]。

2 经典阴极材料的纳米结构

2.1 LSM

LSM 与电解质之间有良好的热膨胀和化学匹配性, 是一种很好的阴极材料。然而, 由于 LSM 具有非常低的离子电导率, LSM 阴极上的氧还原反应只发生在电极-电解质界面处的三相线上。LSM 阴极的性能可以通过纳米结构技术得到提升。另外, 由于纳米尺寸效应, 纳米结构 LSM 阴极也相当稳定。例如, Jiang 等^[4]研究了 LSM 浸渍氧化钇稳定的氧化锆(YSB)结构的阴极。在运行的最初 50 h, 其功率密度从 0.39 W/cm^2 降到了 0.33 W/cm^2 , 但是在随后的 100 h 内, 其性能逐步趋于稳定。在此之后, 进行了 700°C 到室温的热循环, 其功率密度增长到 0.36 W/cm^2 , 并在超过 150 h 的时间内保持稳定(图 3)。

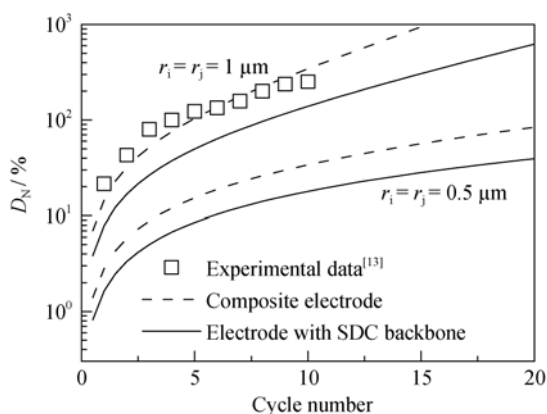


图 2 以 SDC 作为骨架的 LSC-SDC 纳米电极和 LSC-SDC 复合电极在室温~ 800°C 热循环下的性能衰退率 D_N 曲线^[2]

Fig. 2 Degradation rate, D_N , of LSC-SDC electrode with SDC backbone structure (the same structure as the nanostructured electrode) and composite LSC-SDC electrode as a function of RT- 800°C cycle number^[2]

如图 4 的 SEM 照片所示, LSM 浸渍 YSB 骨架初始功率下降可能是 LSM 的粗化造成的, 因为纳米颗粒的高温烧结活性高, 这种粗化几乎是不可避免的。但是, 由于尺寸效应, 其颗粒长大受到自身限制。在运行 300 h 后, 纳米 LSM 颗粒和 YSB 孔壁的结合在逐渐增强, 即二次烧结的过程。而 Song 等^[5]

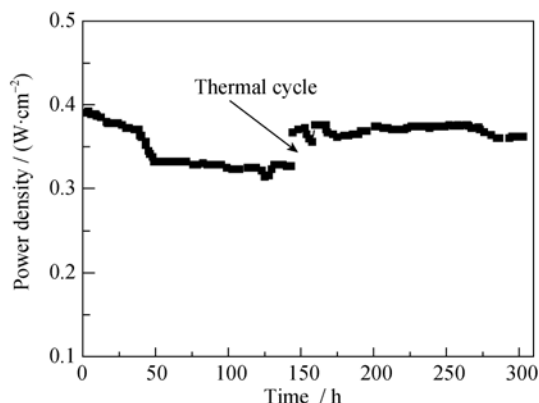


图 3 LSM 浸渍的 YSB 骨架阴极在 700°C 以 0.7 V 电压的输出功率与时间的关系^[4]

Fig. 3 Power output at 0.7 V and 700°C as a function of time for the cell with LSM infiltrated YSB backbone as cathode^[4]

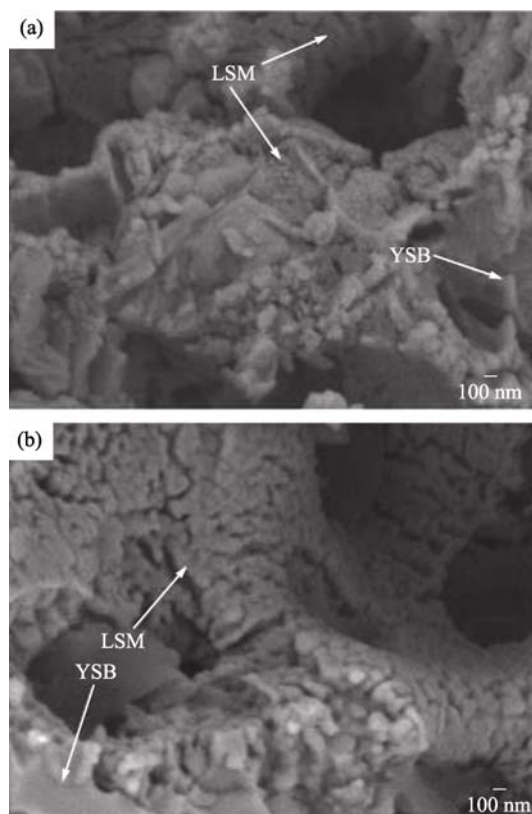


图 4 (a)刚制备好的 LSM 浸渍 YSB 骨架, (b)经过 300 h 测试的 LSM 浸渍 YSB 骨架^[4]的 SEM 断面照片

Fig. 4 Cross-sectional images of (a) as-prepared LSM infiltrated YSB backbone, and (b) LSM infiltrated YSB backbone cathode after 300 h testing^[4]

通过使用 LSM 与 YSZ 颗粒凝聚形成大颗粒的技术, 在较好的尺度范围内对这两种颗粒进行混合, 获得了一种结构优异的纳米复合阴极。传统 LSM-YSZ 混合阴极在循环电流下运行 80 h 后, 极化阻抗增大 463%, 而这种纳米结构阴极由于提高了相的一致性和界面连接性, 仍然保持稳定。这种纳米结构对抑制电极/电解质界面的剥离以及阴极本身的失效等微观结构损坏也是有好处的。这与 Zhang 等^[2]的模型预测结果一致。YSZ 颗粒的表面配位数对其稳定性也有影响。实验证实, 使用配位数更高的 YSZ, 可以使其在 500 h 内保持 549 mW/cm^2 稳定功率输出。同样, 使用 3 nm 的 YSZ 颗粒作为共沉淀籽晶的 LSM-YSZ 复合阴极具有很好的长期稳定性^[6]。该阴极在 700°C 下以 0.2 A/cm^2 的电流工作 1000 h 没有明显的性能衰减。

2.2 LSC

LSC 具有较高的催化活性和表面交换系数, 常作为中温 SOFC 的阴极材料。然而, LSC 的热膨胀小数 (TEC) 比较大, 达到 $23 \times 10^{-6} / \text{K}$, 几乎是 YSZ 和 SDC ($(11-12) \times 10^{-6} / \text{K}$) 等经典电解质材料的两倍。电解质和阴极之间 TEC 的不匹配会导致热应力, 在电池运行过程中, 热应力会导致电解质和阴极界面的剥离以及电解质的破裂^[34]。另外, 在 1000°C 下, LSC 容易和 YSZ 反应形成 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 和 SrZrO_3 等高阻相。因此, LSC 不能在高温下直接和 YSZ 使用。

为了解决 LSC 电极和电解质之间的热匹配问题, 已经做了大量的工作, 如掺杂 Fe、Ni 或者优化微结构。通过将 LSC 纳米颗粒沉积到多孔骨架中, 然后低温共烧, 可以得到和电解质结合非常牢固的电极结构。因为电解质和骨架通常都是同一种材料, 不存在热应力, 这就决定了浸渍阴极具有很好的热稳定性^[35]。例如, 在 YSZ 骨架中, 当 LSC 的浸渍量为 55wt% 时, 其 TEC 为 $12.6 \times 10^{-6} / \text{K}$, 非常接近于 YSZ 电解质, 且比纯 LSC 低很多。通过测试对称电池在热循环后的极化阻抗, Zhao 等^[7]研究了 LSC 纳米电极的稳定性。如图 5 所示, 传统 LSC-SDC 复合阴极在经过 20 次 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 的热循环后, 其 600°C 极化阻抗从 $2.42 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $3.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在经过 10 次室温到 800°C 的热循环后阻抗增大到 $12.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 而在 600°C 下恒温运行 2000 h 后阻抗达到 $30 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。然而, 浸渍的纳米 LSC 阴极的极化阻抗在 100 d 的运行时间内维持在 $0.25 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 没有明显衰减。该结果显示使用纳米结构阴极具有优异的热循环稳定性。

另外, 浸渍阴极的热稳定性受纳米颗粒影响很大, 并且它对化学匹配性和颗粒粗化非常敏感^[36]。

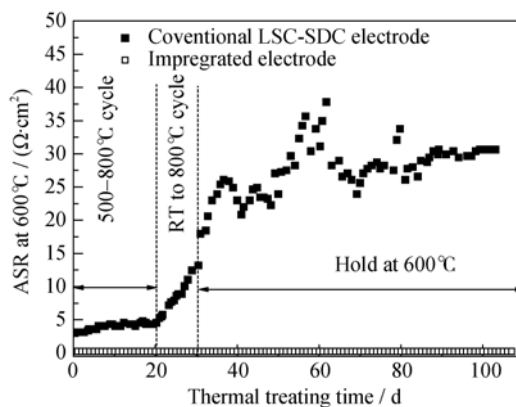


图 5 LSC-SDC 浸渍电极和传统电极在热处理后的 600°C 极化阻抗^[7]

Fig. 5 Area specific resistance (ASR) at 600°C for the impregnated electrode and the conventional LSC-SDC electrode after heat treatment^[7]

通过 XRD 证实, 500°C 下纳米尺寸 LSC 可以与 YSZ 发生反应, 而传统粉体发生反应需要 900°C 。图 6 显示, 700°C 空气气氛下, 30wt%LSC 浸渍的 YSZ 骨架电极的交流阻抗谱随时间的变化^[35,37]。在 250 h 测试时间内, 其总极化阻抗从 $2.57 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 增大到 $2.73 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 其中欧姆阻抗增加 $0.12 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 极化阻抗增加 $0.04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。需要注意的是, Co 基钙钛矿与 YSZ 基体反应形成了高阻相, 进而导致欧姆阻抗的增加, 造成整个电池的性能衰减。Hjalmarsson 等研究了纳米 LSC 阴极的电化学性能和稳定性, 也报道了相似的结果^[37]。因此, 如果电池在高温下长期运行, 就需要一层致密的掺杂氧化铈膜以阻止固相反应的发生。除了化学匹配性外, 晶粒长大也是纳米结构电极需要考虑的因素。但是即使对于同样的电极体系, 不同的运行温度, 其稳定性也差别很大。同时由于颗粒粗化对 LSC 相的形成具有积极影响, 这就导致了电池运行温度与稳定性之间的一些相互矛盾关系。

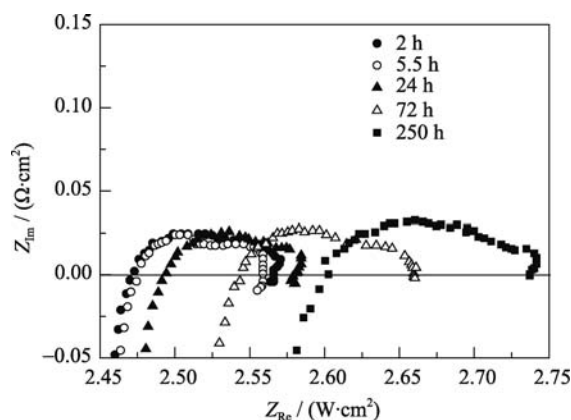


图 6 使用 30wt%LSC 浸渍 YSZ 作为电极的对称电池在 700°C 的交流阻抗谱随时间的变化^[35]

Fig. 6 Impedance spectra from symmetric cells, measured in air at 700°C as a function of time, using 30wt % LSC in YSZ as electrodes^[35]

2.3 LSCF

离子和电子混合导体 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 作为中温 SOFC 阴极已经被广泛研究, 在 800°C 时, 电池具有 $1.0\sim 1.2\text{ W/cm}^2$ 的稳定输出^[38]。这样的高功率密度使其运行温度降低 100°C , 仍然具有和 LSM 阴极同样的性能。然而, 传统 LSCF 阴极在 750°C 以 0.5 A/cm^2 的状态运行 3000 h 后仍然会有 $0.5\%\sim 1.5\%/1000\text{ h}$ 的性能衰减^[39]。纳米结构技术的使用可以有效抑制这种衰减。例如, Shah 等^[40]报道了以 GDC 为骨架的 LSCF 纳米结构电极, 在 600°C 的初始极化阻抗为 $0.24\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 在运行 75 h 后降低到 $0.15\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 然后在超过 200 h 内保持这种水平。SEM 照片证实其微观结构没有明显变化。但是, 在更高的运行温度下, 这种纳米结构阴极的稳定性就存在一定问题。图 7 显示纳米结构 LSCF 电极在不同运行温度下其极化阻抗与时间的关系。由于在更高温度下其结构发生变化, 极化阻抗增长显著。最近发展出一种数学模型以预测其界面极化阻抗 R_p 随时间的关系, 即粗化理论, 包括了特征长度 L 和时间 t 。假设原子沿着界面扩散, n 的值为 4, R_s 是某一特定界面的阻抗且为恒定值, R_p 就可以用以下公式表达^[41]。

$$R_p = \left(B \exp(-Q/kT) t + R_{p0}^n \right)^{1/n} \quad (5)$$

R_{p0} 是其初始极化阻抗, B 是对应的常数。公式 (5) 可以用来预测在更长的时间后的衰退率, 而这种数据在实验中是不容易获得的。根据模型预测, 运行 40000 h 后, 极化阻抗将从 $0.2\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 增大到

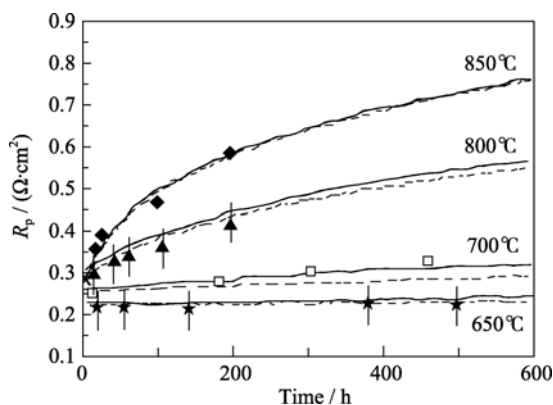


图 7 不同老化温度下的实验数据(散点)和使用 $n=4$ 拟合的公式(5)的结果(连续线)

Fig. 7 Experimental data for different aging temperatures are shown (discrete points) along with the results from the fit of Eq. (5), using $n=4$ (continues lines)

The dashed lines represent the fit from $Q=2.86\text{ eV}$ and $B=1\times 10^6\text{ (}\Omega\cdot\text{cm}^2\text{)}^4/\text{s}$, and the solid lines represents the fit from $Q=2.52\text{ eV}$ and $B=3\times 10^4\text{ (}\Omega\cdot\text{cm}^2\text{)}^4\text{ s}^{[41]}$

$0.28\sim 0.35\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。尽管如此, 以上预测都是建立在晶粒长大造成电池衰减的基础之上。还有其他一些可能造成衰减的原因, 如 Sr 析出到 LSCF 表面^[42]或者与 YSZ 电解质反应形成高阻相^[41]。

2.4 SSC

$\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ (SSC) 通过在 A 位引入 Sm 以取代 La, 也是一种混合导体钙钛矿材料。这种掺杂增强了其表面交换速率, 即 SSC 的表面交换系数比 LSC 高, 也就加速了电极上的氧还原过程。然而, 跟其它钴基钙钛矿阴极一样, 它也存在与 YSZ 的化学反应以及与电解质的热膨胀不匹配问题。

SSC 的纳米结构阴极具有很高的性能和良好的稳定性。例如, LSCF 骨架阴极在浸渍了 LSCF 纳米颗粒后, 由于 LSCF 表面积的增加, 在 700°C 的极化阻抗从 $0.103\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 减小到 $0.071\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 而在浸渍 SSC 颗粒后, 由于表面催化过程的增强, 极化阻抗则减小到 $0.036\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。另外, 浸渍 SSC 的 LSCF 阴极稳定运行超过 100 h 而没有明显的颗粒团聚^[43]。Zhao 等^[44]制备的纳米电极中, SSC 的纳米线直径在 50 nm, 由 5~8 个纳米球团聚成的。因为它具有很大的表面积, 颗粒之间连接牢固并且孔隙率较高, 是目前报道的 SSC 材料中性能最好的。它在 500°C 时的极化阻抗只有 $0.21\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, 并且在阳极支撑的 SDC 电池中, 当电解质厚度为 $10\text{ }\mu\text{m}$ 时, 最高功率达到 0.44 W cm^2 。不仅如此, 如图 8 所示, 它在 600°C , 0.5 V 电压下, 放电电流密度在 100 h 内由 1.40 A/cm^2 增加到 1.60 A/cm^2 。此时, 纳米结构阴极性能的提升主要是由于阴极结构的改善。图 9 所示相互连接良好的 SSC 纳米线增加了离子和电子传输通道, 并且更高的孔隙率有利于气体的传输, 图 10 的交流阻抗谱证实, 这有利于减小阴极的低频阻抗。

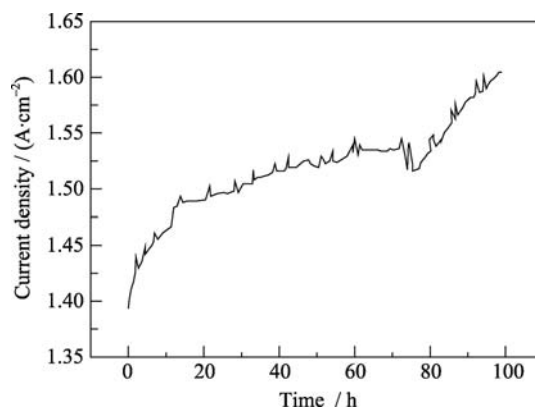
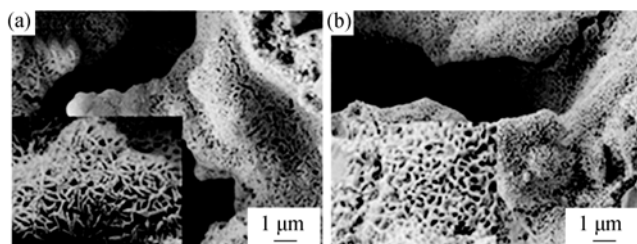
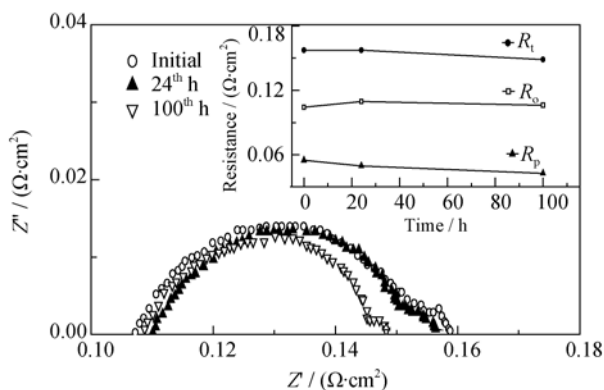


图 8 在 0.5 V 恒定电压下电流密度随时间变化曲线^[43]

Fig. 8 Current density versus operating time with a constant voltage output of $0.5\text{ V}^{[43]}$

图 9 阴极的断面微结构照片^[44]Fig. 9 Cross-sectional microstructure views for the cathode^[44]

(a) As-prepared; (b) After the durability test

图 10 不同测试时间后的交流阻抗谱图^[44]Fig. 10 Impedance spectra measured at 600°C after different testing time^[44]

3 结论与展望

SOFC 阴极的老化会造成电池长期性能显著下降。界面处化学不匹配、热膨胀系数不匹配造成的额外应力、晶粒长大以及包括温度和电流密度在内的测试条件都会对电极造成影响。纳米结构阴极由于增加了三相线反应位点,并提高了颗粒电化活性,具有优异的性能,是中温 SOFC 的理想电极。纳米颗粒之间连接稳固,且其多变的组装工艺可以避免高温处理,使得催化剂在化学组成上保持稳定。独特的纳米结构克服了阴极骨架和电解质之间的剥离分层问题,并且催化剂和骨架颗粒之间结合牢固,这都有利于电池的稳定性。中低温 SOFC 较低的运行温度使得其对阴极性能要求很高,而纳米结构阴极较高的电化性能以及良好的稳定性,使得其作为中低温 SOFC 阴极具有广阔的应用前景。另外由于其简便的制备工艺,不管平板式还是管式 SOFC 电池堆,都可以制备纳米结构阴极。较低廉的生产成本使其具有更深的商业应用潜力。我们可以通过控制电极组装工艺以及选择合理的运行条件,获得优异的电化活性和稳定性,使纳米结构阴极得到大规模实际应用。

参考文献:

- [1] Liu Y L, Hagen A, Barford R, *et al.* Microstructural studies on degradation of interface between LSM-YSZ cathode and YSZ electrolyte in SOFCs. *Solid State Ionics*, 2009, **180**(23): 1298–1304.
- [2] Zhang Y X, Xia C R. A durability model for solid oxide fuel cell electrodes in thermal cycle processes. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(19): 6611–6618.
- [3] Suzuki S, Uchida H, Watanabe M, *et al.* Interaction of samaria-doped ceria anode with highly dispersed Ni catalysts in a medium-temperature solid oxide fuel cell during long-term operation. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(3): 359–365.
- [4] Jiang Z Y, Xia C R, Zhao F, *et al.* La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_{3-δ} infiltrated Y_{0.5}Bi_{1.5}O₃ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2009, **12**(6): B91–B93.
- [5] Song H S, Hyun S H, Kim J, *et al.* A nanocomposite material for highly durable solid oxide fuel cell cathodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, **18**(10): 1087–1092.
- [6] Sato K, Kinoshita T, Abe H. Performance and durability of nano-structured (La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.98}MnO₃/yttria-stabilized zirconia cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(13): 4114–4118.
- [7] Zhao F, Peng R R, Xia C R. A La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}-based electrode with high durability for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Materials Research Bulletin*, 2008, **43**(2): 370–376.
- [8] Jiang Z Y, Xia C R, Chen F L. Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique. *Electrochimica Acta*, 2010, **55**(11): 3595–3605.
- [9] Wang Y, Zhang H, Xia C R, *et al.* Electrochemical characteristics of nano-structured PrBaCo₂O_{5+x} cathodes fabricated with ion impregnation process. *Journal of Power Sources*, 2012, 203: 34–41.
- [10] Zhang L, Liu Y Q, Xia C R, *et al.* Enhancement in surface exchange coefficient and electrochemical performance of Sr₂Fe_{1.5}Mo_{0.5}O₆ electrodes by Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9} nanoparticles. *Electrochem. Commun.*, 2011, **13**(7): 711–713.
- [11] Zhang H, Zhao F, Xia C R. Nano-structured Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-δ} electrodes for intermediate-temperature SOFCs with zirconia electrolytes. *Solid State Ionics*, 2010, **192**(1): 591–594.
- [12] Jiang Z Y, Ding B, Xia C R, *et al.* Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La,Sr)MnO₃ nanoparticles into yttria-stabilized bismuth oxide backbones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(15): 8322–8330.
- [13] Wu T Z, Rao Y Y, Peng R R, *et al.* Fabrication and evaluation of Ag-impregnated BaCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{2.9} composite cathodes for proton conducting solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(17): 5508–5513.
- [14] Liu Y, Mori M, Funahashi Y, *et al.* Development of micro-tubular SOFCs with an improved performance via nano-Ag impregnation

- for intermediate temperature operation. *Electrochemistry Communications*, 2007, **9**(8): 1918–1923.
- [15] Zhao F, Zhang L, Xia C R, *et al.* A high performance intermediate-temperature solid oxide fuel cell using impregnated $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ cathode. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, **487**(1): 781–785.
- [16] Wu T Z, Peng R R, Xia C R. Nano-sized $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ as the cathode for solid oxide fuel cells with proton-conducting electrolytes of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2.9}$. *Electrochimica Acta*, 2009, **54**(21): 4888–4892.
- [17] Jiang Z Y, Zhang L, Xia C R, *et al.* Nanoscale bismuth oxide impregnated $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **185**(1): 40–48.
- [18] Jiang S P, Wang W. Fabrication and performance of GDC-impregnated $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, **152**(7): A1398–A1408.
- [19] Liang F L, Chen J, Jiang S P, *et al.* Development of nanostructured and palladium promoted $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ -based cathodes for intermediate-temperature SOFCs. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2008, **11**(12): B213–B216.
- [20] Chen J, Liang F L, Chi B, *et al.* Palladium and ceria infiltrated $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes of solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2009, **194**(1): 275–280.
- [21] Shah M, Barnett S A. Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ into Gd-doped ceria. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(35): 2059–2064.
- [22] Armstrong T J, Rich J G. Anode-supported solid oxide fuel cells with $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{2-\delta}$ composite cathodes fabricated by an infiltration method. *Journal. of the Electrochemical Society*, 2006, **153**(3): A515–A520.
- [23] Chen F L, Chen J, Cheng J L, *et al.* Novel nano-structured Pd+yttrium doped ZrO_2 cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 2008, **10**(1): 42–46.
- [24] Ai N, Jiang S P, Lu Z, *et al.* Nanostructured $(\text{Ba},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ impregnated $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ cathode for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, **157**(7): B1033–B1039.
- [25] Lu C, Sholklafter T Z, Jacobson C P, *et al.* LSM-YSZ cathodes with reaction-infiltrated nanoparticles. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, **153**(6): A1115–A1119.
- [26] Jiang Z Y, Zhang L, Xia C R, *et al.* Bismuth oxide-coated $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells with yttria-stabilized zirconia electrolytes. *Electrochimica Acta*, 2009, **54**(11): 3059–3065.
- [27] Chen J, Liang F L, Jiang S P, *et al.* Nanostructured $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3\text{-YSZ}$ composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **183**(2): 586–589.
- [28] Burke J E. Transactions of the American Institute of Mining. *Metallurgical and Petroleum Engineers*, 1949, **180**: 73–91.
- [29] Burke J E, Turnbull D. Recrystallization and grain growth. *Progress in Metal Physics*, 1952, **3**: 220–224.
- [30] Rupp J L, Infortuna A, Gauckler L J. Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics. *Acta Materialia*, 2006, **54**(7): 1721–1730.
- [31] Paramonov Y, Andersons J. A family of weakest link models for fiber strength distribution. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2007, **38**(4): 1227–1233.
- [32] Bažant Z P. Probability distribution of energetic-statistical size effect in quasibrittle fracture. *Probabilistic engineering mechanics*, 2004, **19**(4): 307–319.
- [33] Kunga S R, Bidrawn F, Gorte R J, *et al.* Doped-ceria diffusion barriers prepared by infiltration for solid oxide fuel cells. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, **13**(8): B87–B90.
- [34] Chen X, Yu J, Adler SB, *et al.* Thermal and chemical expansion of Sr-doped lanthanum cobalt oxide ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$). *Chemistry of Materials*, 2005, **17**(17): 4537–4546.
- [35] Huang Y Y, Ahn K, Vohs J M, *et al.* Characterization of Sr-doped $\text{LaCoO}_3\text{-YSZ}$ composites prepared by impregnation methods. *Journal of the Electrochemical Society*, 2004, **151**(10): A1592–A1597.
- [36] Peters C. Grain-size effects in nanoscaled electrolyte and cathode thin films for SOFC. Karlsruhe Scientific Publishing, 2008.
- [37] Hjalmarsson P, Hallinder J, Mogensen M. Electrochemical performance and stability of nano-particulate and bi-continuous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ and $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ composite electrodes. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2012, **16**(8): 2759–2766.
- [38] Mai A, Haanappel V A C, Uhlenbruck S, *et al.* Ferrite-based perovskites as cathode materials for anode-supported solid oxide fuel cells: Part I. Variation of composition. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(15): 1341–1350.
- [39] Tietz F, Haanappel V A C, Mai A, *et al.* Performance of LSCF cathodes in cell tests. *Journal of Power Sources*, 2006, **156**(1): 20–22.
- [40] Shah M, Barnett S A. Solid oxide fuel cell cathodes by infiltration of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ into Gd-doped ceria. *Solid State Ionics*, 2008, **179**(35): 2059–2064.
- [41] Shah M, Voorhees P W, Barnett S A. Time-dependent performance changes in LSCF-infiltrated SOFC cathodes: the role of nano-particle coarsening. *Solid State Ionics*, 2011, **187**(1): 64–67.
- [42] Simner S P, Anderson M D, Engelhard M H, *et al.* Degradation mechanisms of La-Sr-Co-Fe-O_3 SOFC cathodes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2006, **9**(10): A478–A481.
- [43] Lou X Y, Wang S Z, Liu Z, *et al.* Improving $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode performance by infiltration of a $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ coating. *Solid State Ionics*, 2009, **180**(23): 1285–1289.
- [44] Zhao F, Wang Z Y, Zhang L, *et al.* Novel nano-network cathodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2008, **185**(1): 13–18.