

电解质表面微结构对固体氧化物燃料电池的阴极极化电阻的影响

宋书祥, 王云龙, 夏长荣

(中国科学技术大学 材料科学与工程系&苏州纳米科技协同创新中心, 中国科学院能量转化重点实验室, 合肥 230026)

摘 要: 在固体氧化物燃料电池(SOFC)中, 电解质对阴极界面极化电阻(R_c)有着显著影响。通过测量以 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC)为电解质、 $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM)和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF)为阴极的对称电池的交流阻抗谱, 研究 SDC 电解质表面微结构(晶粒大小和晶界长度)对 R_c 的影响。通过改变烧结温度和时间, 制备出具有不同晶粒尺寸和晶界密度的电解质。通过 SEM 得到微结构参数, 建立 R_c 与这些参数的联系。结果发现, 随着晶粒尺寸的减小、晶界密度的增加, R_c 明显降低。此外, 对于 LSM 电极, 晶界密度的增加, 促进了阴极反应的氧离子传导。

关 键 词: 阴极; 极化阻抗; 晶界密度; 电解质微结构; 固体氧化物燃料电池

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Effect of Electrolyte Surface Microstructure on Interfacial Polarization Resistances of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes

SONG Shu-Xiang, WANG Yun-Long, XIA Chang-Rong

(CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion, Department of Materials Science and Engineering & Collaborative Innovation Center of Suzhou Nano Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The interfacial polarization resistance (R_c) associated with cathode in solid oxide fuel cell (SOFC) is affected by the electrolyte conductivity. In this work, the effect of electrolyte surface microstructure on the cathode performance was demonstrated by analyzing electrochemical impedance spectra of symmetric cells which consist of porous $(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM) and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) electrodes with $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) electrolytes. The SDC electrolytes exhibited different surface microstructures, *i.e.* different grain sizes and grain boundary densities as a result of various sintering conditions. SEM was used to investigate the SDC surface microstructure parameters and the relationships between these parameters and the polarization resistance were discussed. It is found that R_c is greatly affected by the SDC surface microstructures and decreases with the decrease of grain size, or the increase of grain-boundary density. Moreover, it is demonstrated that the oxygen ion transfer is significantly increased by decreasing grain size for the oxygen reduction at the LSM cathode.

Key words: cathode; interfacial polarization resistance; grain-boundary density; electrolyte microstructure; solid oxide fuel cell

收稿日期: 2014-03-31; 收到修改稿日期: 2014-05-14

基金项目: 科技部 973 项目(2012CB215403); 国家自然科学基金(51372239)

Ministry of Science and Technology Project 973 (2012CB215403); National Natural Science Foundation of China (51372239)

作者简介: 宋书祥(1989—), 男, 硕士研究生. E-mail:ssx2007@mail.ustc.edu.cn

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

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种转化效率高、环境友好的新型能量转化装置^[1]。在SOFC单电池中,阴极的极化电阻(R_c)是电池内阻的主要来源。首先, R_c 与电极的材料和微结构相关,锰酸锶镧(LSM)电极的 R_c 往往大于镧锶钴铁(LSCF)的 R_c ;具有梯度微结构的LSM电极,其 R_c 要远低于复合LSM电极的 R_c ^[2]。其次, R_c 与电解质材料及其电导率也密切相关,相同微结构的阴极,在氧化钇稳定的氧化锆、镧锶镓镁和氧化钐掺杂的氧化铈电解质上,其 R_c 依次降低^[3];相同微结构的LSCF电极,其 R_c 还取决于掺杂氧化铈电解质的组成,当钐掺杂量为20mol%时,即 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC), R_c 达到最小值^[4]。

然而,目前 R_c 与电解质表面微结构间的关系尚不清楚。本工作以SDC为电解质,用共沉淀方法制备SDC粉体,通过改变烧结温度和时间,得到的SDC电解质具有不同的表面微结构,即具有不同的晶界密度和晶粒大小,并以这种电解质为基础,研究典型的阴极材料LSM和LSCF的电化学性能。

1 实验方法

1.1 粉体制备

SDC($\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$)电解质粉体是通过共沉淀方法获得的。首先, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作为沉淀剂溶解在去离子水中, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 按照化学计量比配置成澄清的硝酸盐溶液;然后,将硝酸盐溶液逐滴加入到沉淀剂溶液中,形成淡黄色沉淀,将沉淀物静置 2 h 后,用去离子水和无水乙醇分别清洗三遍;最后将其置于烘箱中,80℃下烘 24 h,烘干料再进行 800℃下预烧 2 h,得到所需要的 SDC 电解质粉体。

采用甘氨酸-硝酸盐燃烧法合成阴极粉体 LSM ($(\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})_{0.9}\text{MnO}_{3-\delta}$)和 LSCF ($\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$),实验步骤如文献[5-6]所述。所制备的阴极粉体在 800℃下预烧 2 h。所用化学试剂均来源于国药集团化学试剂有限公司。

1.2 电解质制备及表面微结构

SDC 粉体在 16 MPa 下冷压成圆片状,而后在不同条件下进行烧结,烧结温度和烧结时间分别为 1350℃/5 h、1450℃/5 h、1550℃/5 h 和 1550℃/15 h,电解质厚度约为 0.5 mm。SDC 电解质表面微结构采用 SEM(JEOL, JXA-8100)进行表征,采用 ImageJ 软件,通过统计得到晶粒尺寸以及晶界密度。银浆作为集流体分别涂覆在 SDC 电解质两侧,用交流阻抗法(IM6e)测量 SDC 电解质的离子电导率,测试温度为 600~750℃。

1.3 对称电池制备与测试

将 LSM 粉体与混有乙基纤维素的松油醇混磨 3 h,形成阴极浆料,均匀对称地涂覆在 SDC 圆片两侧,干燥后 1000℃烧结 2 h,银浆作为集流体,涂覆在 LSM 阴极材料表面,干燥后经 600℃热处理 30 min,得到 LSM/SDC/LSM 对称电池。LSCF 对称电池的制备步骤与 LSM 的类似,LSCF 对称电池烧结条件为 1100℃/2 h。用电化学交流阻抗法测量电极的界面极化电阻,即 R_c ,频率范围为 1 MHz~0.1 Hz,微扰电压为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 SDC 电解质的表面微结构

图 1 给出了 SDC 电解质表面微结构。在实验条件下,电解质样品均能够致密化,其中,1350℃/5 h 和 1450℃/5 h 样品的表面存在少量气孔。阿基米德排水法测试表明,电解质样品的相对致密度均超过 95%。随着烧结温度的升高和烧结时间的延长,晶粒不断长大,晶界则相应减少。用 ImageJ 图像软件,对样品表面进行分析,得到的平均晶粒尺寸(μm)以及晶界密度(μm^{-1} ,即 $\mu\text{m}/\mu\text{m}^2$)如表 1 所示。随着烧结温度从 1350℃升高到 1550℃,平均晶粒尺寸从 0.83 μm 增加到 4.89 μm ;晶界密度则呈现相反趋势,从 1.2 μm^{-1} 降低到 0.23 μm^{-1} 。在 1550℃下,当烧结时间从 5 h 增加到 15 h 时,晶粒尺寸进一步增加到 7.49 μm ,晶界密度则下降至 0.18 μm^{-1} 。此外,表 1 还列出了电解质在 750℃时的电导率,烧结 5 h 的三个样品的电导率相差不大,而 1550℃/15 h 样品的电导率相对较低。

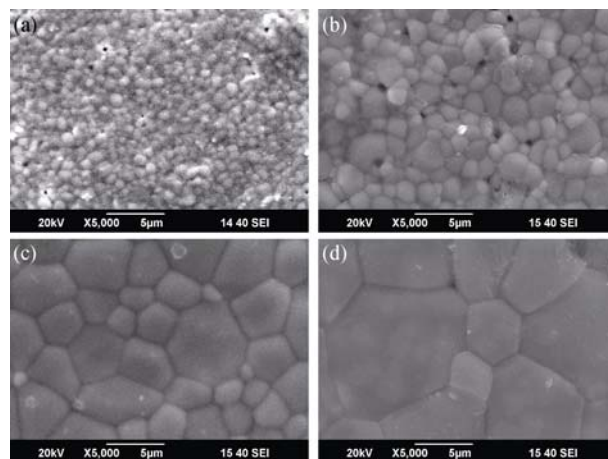


图 1 不同烧结条件获得的 SDC 电解质表面的 SEM 照片
Fig. 1 Surface morphologies of SDC electrolytes sintered under different conditions

(a) 1350℃/5 h; (b) 1450℃/5 h; (c) 1550℃/5 h; (d) 1550℃/15 h

表 1 不同烧结条件下的 SDC 电解质的晶粒尺寸、晶界密度和电导率(750℃)

Sintering condition	1350℃/5 h	1450℃/5 h	1550℃/5 h	1550℃/15 h
Conductivity/(S·cm ⁻¹)	0.0380	0.0355	0.0348	0.0305
Grain size/μm	0.83	1.51	4.89	7.49
Grain-boundary density/μm ⁻¹	1.20	0.66	0.23	0.18

2.2 微结构对 LSM 阴极的电化学性能影响

图 2(a)给出了 LSM 为电极的对称电池的阻抗谱, 测试温度 750℃。为了比较方便, 阻抗图谱扣除了电解质及其导线电阻。由于使用对称电极, 阻抗的 1/2 为 LSM 电极的界面电阻 R_c 。750℃时, 单相 LSM 在 SDC 电解质上的 R_c 在 10~20 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 范围, 接近文献[2]报道。阻抗明显受到 SDC 微结构的影响, 图 3(a)表示了不同温度下 R_c 与平均晶粒尺寸的关系。 R_c 随着晶粒尺寸的减小而降低, 同时随着晶界密度的增加而降低。当晶粒小于 1.5 μm 后, 变化不大。在相同测试条件下, 阻抗谱的差异不仅表现为阻抗大小差异, 还表现在阻抗谱弧度上。LSM 是纯电子传导的阴极材料, 氧的还原反应完全局限在电子相/离子相/气相的三相界面处^[7]。通常, LSM 的阻抗由高频弧和低频弧组成(图 2(b)), 阻抗谱拟合的等效电路是由两个 RQ 元素和一个 R 组成, 即 $R_b(R_HQ_H)(R_LQ_L)$, 其中 R_H 和 R_L 分别为高频阻抗和低频阻抗, Q_H 和 Q_L 分别为高频和低频常相角元件。 R_H 代表氧离子传输阻力, R_L 表示表面反应阻力。从阻抗谱上可以明显看出, 随着晶粒尺寸的增加, 高频阻抗明显增大。图

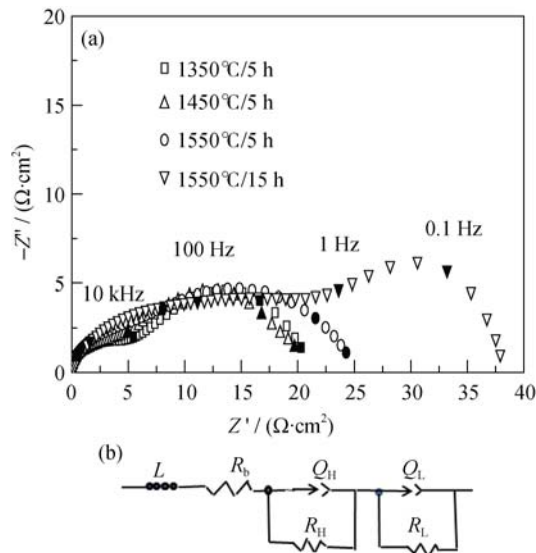


图 2 单相 LSM 作为电极, SDC 为电解质的对称电池的电化学性能
Fig. 2 Electro-performance of the symmetrical cells with single phase LSM as the electrodes
(a) Impedance spectrum measured at 750℃; (b) Equivalent circuit used to fit the impedance

3(b)是 750℃下, R_H 和 R_L 与晶粒尺寸的关系, 从图可见, 晶粒尺寸对 R_H 有着明显的影响, 而对 R_L 基本没有影响。即电解质 SDC 的晶界增加、晶粒减小有利于 LSM 电极反应中的氧离子传输过程; 而电解质的微结构变化, 对氧还原的表面过程基本上无影响。

2.3 微结构对 LSCF 阴极的电化学性能影响

LSCF 是混合导体, 同时具有电子、氧离子传输能力。当 LSCF 作为阴极时, 氧还原由 LSM 阴极的三相线拓展到整个阴极粒子表面^[7], 所以 LSCF 的阻抗谱与 LSM 的有所不同。图 4(a)、(b)是 LSCF 对称电极在 750℃下的阻抗谱, 可见晶粒尺寸对阻抗有显著影响, 特别是 1550℃/15 h 样品。图 4(c)为 LSCF 的

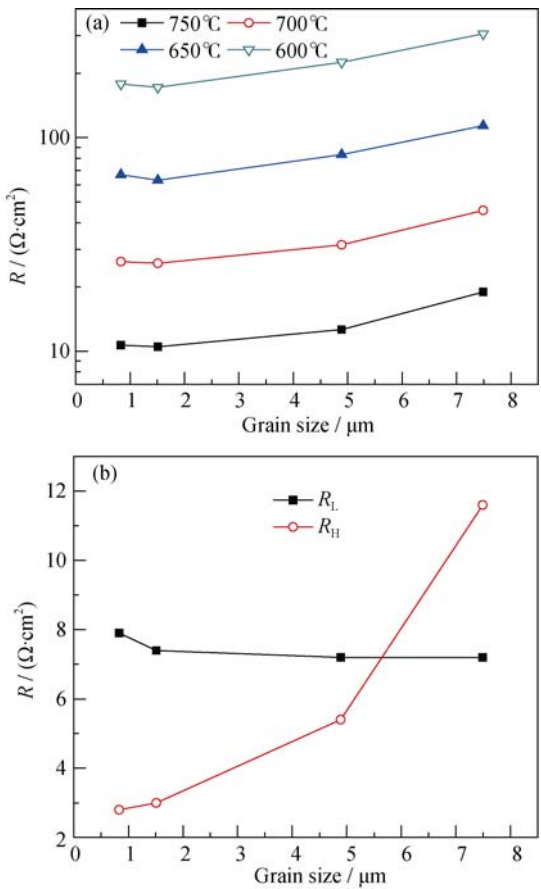


图 3 单相 LSM 的界面极化电阻与晶粒尺寸的关系
Fig. 3 Interfacial polarization resistances versus grain size
(a) Resistance at various temperatures; (b) Resistance at 750℃ for the high and low frequency arcs

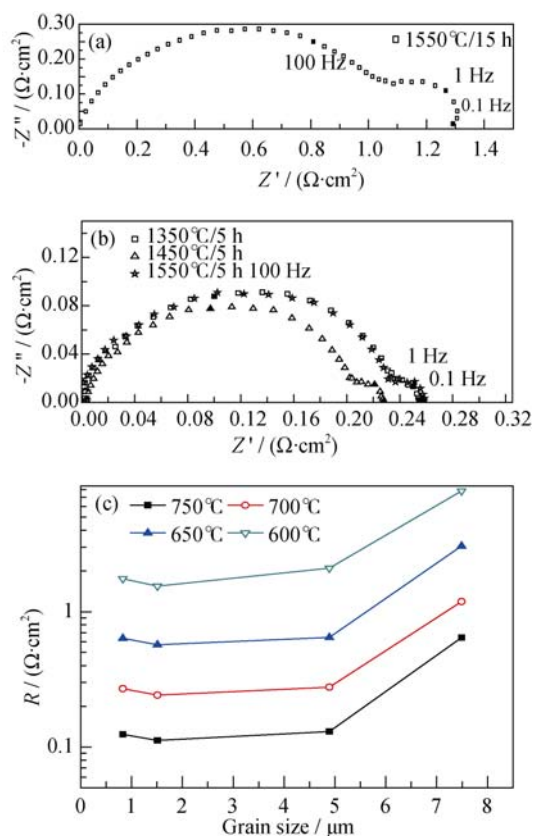


图 4 单相 LSCF 作为阴极, SDC 为电解质的对称电池的电化学性能

Fig. 4 Electro-performance of symmetrical cells with single phase LSCF as the electrodes

(a-b) Impedance spectra at 750°C for SDC sintered at different conditions and (c) R_e versus grain size of SDC

极化阻抗与晶粒尺寸的关系, 可见电解质的表面微结构对 LSCF 电极性能也有明显的影响。随着晶粒尺寸的减小, R_e 不断降低, 750°C 时, 最小的 R_e 值为 $0.112 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 最大值为 $0.644 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。无论是 LSCF 还是 LSM 阴极, 在 1550°C/15 h 电解质上, 都表现出明显的极化阻抗, 除了微结构的因素外, 该电解质的电导率相对低, 也会导致高界面阻抗。

3 结论

通过改变烧结条件, 可以改变 SDC 电解质的表面微结构。随着烧结温度的升高和时间的延长, 平均晶粒尺寸从 $0.83 \mu\text{m}$ 上升到 $7.49 \mu\text{m}$, 平均晶界密度从 $1.2 \mu\text{m}^{-1}$ 降低到 $0.18 \mu\text{m}^{-1}$ 。在相同的电极制备以及测试条件下, 以 LSM 和 LSCF 为阴极的对称电池的阻抗谱受表面微结构的影响明显。随着晶粒尺寸的增大, 晶界密度的减小, 阴极的界面极化电阻呈增加趋势。结果表明, 减小晶粒尺寸有利于提高阴极性能。

参考文献:

- [1] HONG TAO, WANG YAO, XIA CHANG-RONG. Nano-structure effect on solid state fuel cells cathode durability. *Journal of Inorganic Materials*, 2013, **28**(11): 1187–1194.
- [2] XU XING-YANG, JIANG ZHI-YI, FAN XING, *et al.* LSM-SDC electrodes fabricated with an ion-impregnating process for SOFCs with doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics*, 2006, **177**(19-25): 2113–2117.
- [3] HIBINO T, HASHIMOTO A, INOUE T, *et al.* A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures. *Science*, 2000, **288**(5473): 2031–2033.
- [4] WANG YUN-LONG, WANG YAO, XIA CHANG-RONG. Surface process of doped ceria reduction by electrical conductivity relaxation. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, **159**(9): F570–F576.
- [5] STEELE B C H, HORI K M, UCHINO S. Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes. *Solid State Ionics*, 2000, **135**(1-4): 445–450.
- [6] RAJ I A, NESARAJ A S, KUMAR M, *et al.* On the suitability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode for the intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC). *J. New Mat. Electr. Sys.*, 2004, **7**(2): 145–151.
- [7] ADLER S B. Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes. *Chemical Reviews*, 2004, **104**(10): 4791–4843.