View metadata, citation and similar papers at core.ac.uk
brought to you by CORE
provided by Xiamen University Institutional Repository

利用电解质材料夹层提高 SOFCs 的阴极性能

钟 昊, 王世忠, 邹玉满

(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 利用在 SSG-LSGMC5 复合电极与 LSGMC5 电解质片之间加入与电解质相同材料的夹层的方法, 提高了电极性能。不同温度下, 在 LSGMC5 电解质片上印刷了厚度为 2~5 μm 的 LSGMC5 薄膜, 在薄膜上印刷了 SSG-15% LSGMC5 复合电极, 并进行了表征。SEM 结果表明: 当夹层焙烧温度大于 1 400 ℃时, 夹层为致密结构, 并与电解质完好地结合在一起, 夹层与电极的结合程度远优于无夹层的电极|电解质界面。在 700 ℃纯氧条件下, 夹层(1 400 ℃焙烧)的引入, 使电极极化电阻由 0.38 Ω·cm^2 减小至 0.12 Ω·cm^2, 1 A/cm^2 下的极化过电位由 0.23 V 减小至 0.10 V。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 阴极; 镓酸镧; 夹层

中图分类号: TM911.47 文献标识码: A 文章编号: 1001-1579(2005)06-0422-03

Improving the performance of SOFCs cathode by using an interlayer based on the electrolyte material

ZHONG Hao, WANG Shi-zhong, ZOU Yu-man

(*Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen, Fujian* 361005, *China*)

Abstract: LSGMC5 interlayer was added between SSG-LSGMC5 composite electrode and LSGMC5 electrolyte flake, which had improved the cathode performance. The LSGMC5 interlayer was sintered on the LSGMC5 electrolyte flake at various temperatures, the thickness was about 2~5 μm. The SSG-15% LSGMC5 composite electrode was printed on the sintered interlayer and its performance was analyzed. SEM images exhibited that LSGMC5 interlayer well coated on the electrolyte was dense while the interlayer was sintered at a temperature higher than 1 400 ℃. The coating degree of the electrode|interlayer interface sintered at high temperatures was better than that of the electrode|electrolyte interface without an interlayer. The polarization resistance of cathode decreased from 0.38 Ω·cm^2 to 0.12 Ω·cm^2 and the polarization over-potential under 1 A/cm^2 decreased from 0.23 V to 0.10 V at 700 ℃ in oxygen by using an LSGMC5 interlayer calcined at 1 400 ℃.

Key words: solid oxide fuel cell; cathode; $LaGaO_3$; interlayer

开发高性能的阴极材料是中温固体氧化物燃料电池(IT-SOFC)研究的一个重点[1-2]。研究表明, 在电池电解质与阴极之间加入高氧离子电导率材料薄膜, 能够有效地提高阴极的电化学活性[3-4]。本文作者以加入 15% $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.15}Co_{0.05}O_3$(LSGMC5) 的 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$(SSC) 复合材料为阴极, LSGMC5 为电解质, 考察了在阴极和电解质之间添加 LSGMC5 夹层对电极|电解质微观结构与电化学活性的影响。

1 实验

LSGMC5 电解质片、SSC 粉末、用于制备夹层以及复合阴极的 LSGMC5 粉末均用固相法合成[5-6]。

利用丝网印刷方法在空白电解质两侧印刷 LSGMC5 夹层, 并在不同温度(1 300~1 475 ℃)下焙烧 6 h, 夹层厚度为 2~5 μm。在夹层上印刷具有相同面积的 SSG-LSGMC5 复合阴极,

作者简介:

钟 昊(1979-), 男, 湖南长沙人, 厦门大学化学系硕士生, 研究方向: 固体氧化物燃料电池阴极;

王世忠(1970-), 男, 辽宁大连人, 厦门大学化学系副教授, 研究方向: 固体氧化物燃料电池;

邹玉满(1977-), 女, 福建龙岩人, 厦门大学化学系硕士生, 研究方向: 固体氧化物燃料电池阴极。

基金项目: 福建省科技攻关计划重点项目(2003H046), 留学回国人员基金资助项目

© 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

然后将其在 950 ℃、空气条件下焙烧 2 h。电极面积均为 0.2 cm^2, 电极厚度约为 20 μm。利用同样的方法制备了无夹层电极。

电极的电化学性能采用三电极体系测试[5-6], 所用仪器为 VMP2/Z-40 电化学综合测试仪(美国产)。阻抗实验的频率范围为1 mHz~ 100 kHz, 交流阻抗的输入信号为 10 mV。电极材料的微观结构利用扫描电镜(Leo1530, 美国产)观察。

2　结果与讨论

2.1　电极以及电极| 电解质界面的微观结构

负载不同温度焙烧的 LSGMC5 夹层的 SSG-LSGMC5 复合电极, 反应后的横截面的微观结构如图 1。

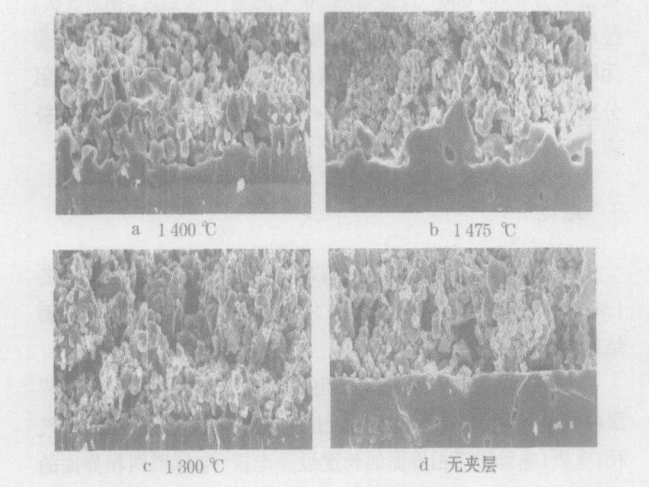


图 1　负载不同温度焙烧夹层的 SSG-LSGMC5 复合电极截面的 SEM 图

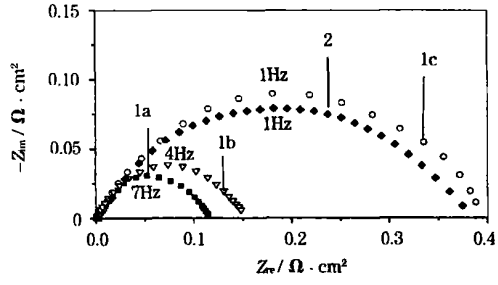
Fig. 1　SEM images of the cross section of SSG-LSGMC5 composite electrodes containing an interlayer calcined at various temperatures

由图 1 可以看出, SSC 复合电极是典型的多孔电极, 夹层的引入未对电极的微观结构带来影响。图 1a 为含有 1 400 ℃焙烧夹层的电极, 电解质和电极之间有一层结构致密的薄膜夹层, 厚度约为 2~ 5 μm, 夹层与电解质本体发生了很好的烧结, 融为了一体, 但仍然可以观察到夹层与电解质之间存在一个界面。电极与 LSGMC5 夹层的结合远优于图 1d 中电极| 电解质界面的结合程度, 部分夹层颗粒延伸到电极内部。图 1b 为含有 1 475 ℃焙烧夹层的样品, 夹层已经完全与电解质溶为一体, 夹层与电解质之间没有明显的区分, 但比较图 1b 与 1d 可以明显发现, 加入夹层后电解质表面的粗糙度显著增加。图 1d 表明: 在没有夹层存在的情况下, SSC 电极与电解质的结合较差, 电极与电解质界面之间存在大量的孔洞。图 1c 为加入1 300 ℃焙烧夹层后的电极| 夹层| 电解质的微观结构, 夹层具有多孔结构, 并且夹层与电解质界面结合程度略好于图 1d 中电极| 电解质界面的结合程度; 夹层与电极之间结合较差, 存在一定的孔洞。

图 1 表明, 具有高温 (> 1 400 ℃) 烧结夹层样品的电极| 夹层界面的结合程度, 远优于不含夹层样品电极| 电解质界面的结合程度, 电极与夹层的界面具有明显的烧结现象, 并形成延伸到电极内部的骨架结构; 而没有夹层的样品中电极与电解质的结合非常松散, 并存在大量的孔洞。由于在合适的制备条件下, 夹层与电解质的组成相同, 且结合非常好, 夹层的加入相当于电解质材料在空间里的延伸。由于电极| 夹层界面的结合远好于无夹层的电极| 电解质界面, 增加了在电极反应中起关键作用的气相| 电极| 电解质三相界面的长度以及电极| 电解质两相界面的面积。

2.2　电化学性能的表征

图 2 为 700 ℃、氧气中、开路电位条件下 SSG-LSGMC5| LSGMC5电极以及含有不同温度焙烧夹层的 SSG-LSGMC5| LSGMC5(不同温度焙烧)| LSGMC5 电极的交流阻抗谱图。



1　含有不同温度焙烧夹层: a　1 400 ℃　b　1 475 ℃　c　1 300 ℃
2　无夹层(图中标注的频率为顶点频率)

图 2　SSG-LSGMC5 复合电极在开路电位状态下 700 ℃的氧气下的交流阻抗谱

Fig. 2　AC impedance of SSG-LSGMC5 composite electrodes under OCV in oxygen at 700 ℃

为了比较不同样品电极的极化阻抗, 图 2 中的谱图已经扣除了高频的电解质欧姆电阻, 阻抗谱半圆环的大小对应于电极的极化电阻。图 2 表明, 当夹层焙烧温度达到 1 400 ℃以上, LSGMC5 薄膜夹层的引入显著减小了 SSG-LSGMC5 复合电极的极化电阻, 而夹层焙烧温度为 1 300 ℃时, 电极性能没有明显的提高。SSG-LSGMC5| LSGMC5 以及 SSG-LSGMC5| LSGMC5 (1 400 ℃)| LSGMC5 电极在 700 ℃氧气中的极化电阻分别为 0.38 Ω· cm^2 和 0.12 Ω· cm^2。

由阻抗谱横轴高频交点计算得到在 700 ℃的氧气中 1 475 ℃、1 400 ℃和 1 300 ℃焙烧夹层样品与未含夹层样品的电解质电导率分别为 0.070 S/cm、0.073 S/cm、0.053 S/cm 和 0.054 S/cm。含 1 300 ℃焙烧夹层的样品与无夹层的样品电解质电导率基本相等, 而含 1 400 ℃及 1 475 ℃焙烧夹层的样品均具有略高于无夹层样品的电解质电导率。由图 1 可以看出, 焙烧温度高于1 400 ℃时, 夹层样品的两相界面明显大于无夹层样品, 而无夹层样品中电极| 电解质界面存在较多的孔洞, 因此无夹层样品的电解质实际使用面积低于表观几何面积, 这可能是导致无夹层样品的电解质电导率偏低的一个主要原因。1 300 ℃烧结夹层虽然改善了与电解质界面的结合程度, 但该夹层具有多孔结构, 可能引入额外的电解质电阻, 两者共同作用的结果是: 具有 1 300 ℃焙烧夹层的复合电极的电阻与无夹层电极的电阻相近。

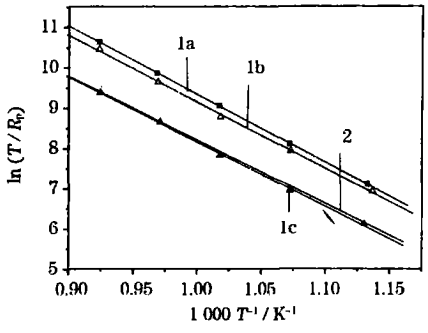
根据 Butler-Volmer 公式, 在弱极化条件下, 电极极化电阻

© 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

(R_p)与交换电流密度(i_0)的关系可以表述为[5-6]:

$$i_0 \propto \frac{T}{R_p} \quad (1)$$

由(1)式可以看出, T/R_p 可以有效地表征电极的性能。用 $\ln(T/R_p)$ 对 $1/T$ 作图, 可以求得交换电流密度的活化能[6]。氧气中, 各电极上氧还原反应的 T/R_p 值如图 3。



1 含有不同温度焙烧夹层: a 1 400 ℃ b 1 475 ℃ c 1 300 ℃
2 无夹层

图 3 在氧气中不同电极上氧还原反应的 T/R_p

Fig. 3 Oxygenic reductive reaction T/R_p of various electrodes in oxygen

由图 3 可知, 具有高温焙烧夹层的电极活性明显高于无夹层电极以及含有低温焙烧夹层的电极。由图 3 中的曲线斜率算出, 不同样品电极上的氧还原反应的交换电流密度的活化能均约为 130 kJ/mol。

图 4 为不同电极在 700 ℃、氧气中的阴极极化曲线。

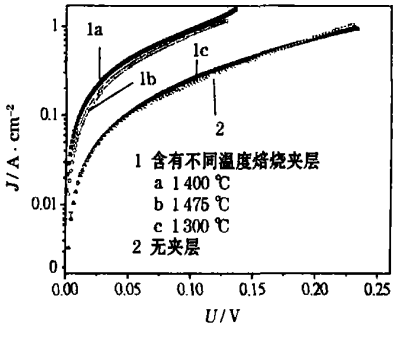


图 4 在 700 ℃下的氧气中不同电极的阴极极化曲线

Fig. 4 Cathodic polarization curves of various electrodes in oxygen at 700 ℃

由图 4 可见, 含有 1 400 ℃和 1 475 ℃焙烧夹层的电极具有比较接近的极化曲线, 而含 1 300 ℃焙烧夹层的电极与无夹层的电极极化曲线比较接近。在 1 A/cm^2 电流密度下, 无夹层电极的极化过电位比含 1 400 ℃焙烧夹层的电极大得多, 分别为 0.23 V 和 0.10 V, 表明夹层的加入明显地提高了电极的阴极性能。强极化下的实验现象与近平衡条件下的结果相吻合。

含高氧离子电导率以及电子电导率的混合导体(MIEC)阴极, 氧还原反应可以同时在三相界面以及电极表面进行。三相界面长度的增加将有效地增加反应活性位, 提高反应的速率; 另一方面, 在电极表面上进行的氧还原反应所产生的氧离子需要通过电极表面传输至三相界面或电极|电解质两相界面, 并进一步转移到电解质。电极|电解质界面的增加将促进氧离子在电极|电解质界面的转移[5-6], 因此无论是三相界面, 还是电极|电解质两相界面, 其改变均可对氧还原反应产生直接的影响。

图 1 中的SEM 结果表明, 无论从三相界面的长度还是两相界面的面积考虑, 具有夹层的电极的性能均明显优于没有夹层的电极, 解释了电化学表征中发现的具有夹层的电极的电化学氧还原活性较高的现象。目前尚无法区分三相界面与两相界面对反应活性增加的贡献。

2.3 电极稳定性

为了考察电极的稳定性, 进行了极化处理前后, 含1 400 ℃焙烧夹层的电极在开路电位、氧气条件下的交流阻抗实验。极化区间为-600~600 mV, 每100 mV 极化 10 min。极化实验温度范围为 800~600 ℃, 每间隔 50 ℃测量一次温度, 循环3 次。经过极化以及升降温循环后, 电极在各温度下的活性与极化前无明显的差别。以 600 ℃数据为例, 极化前、后电极的欧姆电阻分别为 0.72 Ω·cm^2 和 0.71 Ω·cm^2。添加夹层的 SSC 复合阴极表现出了较好的稳定性。

3 结论

a 在 LSGMC5 电解质上可以通过简单的固相合成法制备 LSGMC5 薄膜, 当焙烧温度高于 1 400 ℃时, 能够得到具有致密结构的薄膜夹层。

b 薄膜夹层的引入相当于电解质的延伸, 使电极|夹层界面取代电极|电解质界面成为反应的关键活性区域, 增加了气相|电极|电解质三相界面的长度以及电极|电解质两相界面的面积。

c 负载了致密 LSGMC5 夹层的 SSG-LSGMC5 复合电极的阴极氧还原活性, 远高于没有夹层的电极。

参考文献:

[1] Murray E P, Sever M J, Barnet S A. Electrochemical performance of (La, Sr)(Co, Fe)O_3-(Ce, Gd)O_3 composite cathodes[J]. Solid State Ionics, 2002, 148(1-2): 27-34.

[2] XU Xing-yan(许兴燕), XIA Chang-rong(夏长荣), PENG Ding-kun(彭定坤), *et al*. 中低温固体氧化物燃料电池研制[J]. Battery Bimonthly(电池), 2003, 35(3): 222-223.

[3] Tsoga A, Gupta A, Naoumidis A, *et al*. Gadolinia-doped ceria and yttria stablized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology[J]. Acta Materialia, 2000, 48(18-19): 4 709-4 714.

[4] WANG Shi-zhong(王世忠), Ishihara T. 利用钐掺杂的氧化铈夹层提高燃料电池阳极的活性[J]. Acta Phys-Chem Sinica(物理化学学报), 2003, 19(9): 849-853.

[5] WANG Shi-zhong(王世忠), LIU Xuan(刘旋). $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 阴极氧还原动力学[J]. Acta Phys-Chem Sinica(物理化学学报), 2004, 20(5): 472-477.

[6] Wang S, Tong C, Chen S. Kinetics of oxygen reduction over $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ supported on $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$[J]. J Electrochem Soc, 2004, 151(9): A1 461-A1 467.

收稿日期: 2005-05-11

© 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net