

结合静电喷雾技术与浸渍法制备的 固体氧化物燃料电池阴极^①

任 丛 高建峰^②

(中国科学院能量转换材料重点实验室 中国科学技术大学材料科学与工程系 合肥市金寨路 96 号 230026)

摘 要 使用浸渍法制备具有纳米催化粒子的固体氧化物燃料电池电极可以提高电池性能。结合静电喷雾技术以及浸渍法制备的 $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$ (SDC) $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 浸渍阴极。对于静电喷雾技术中沉积温度对于薄膜形貌的影响做了讨论。阻抗谱研究表明, 以 300℃ 下沉积制得的薄膜为骨架的阴极具有最小的极化阻抗, 在 650、700、750、800℃ 分别为 0.484、0.077、0.034、0.022 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。以这种电极为阴极并以稳定的氧化锆为电解质的单电池在 750℃ 时最大功率密度为 254 mW/cm^2 。

关键词 固体氧化物燃料电池; 阴极; 静电喷雾沉积; 离子浸渍

中图分类号: O 657.39; O 657.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1004-8138(2011)06-2942-06

1 引言

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cell, SOFC)是一种将燃料化学能转化为电能的装置, 高效、清洁。降低操作温度, 提高材料的可选择性, 从而降低成本, 是 SOFC 技术目前发展基本趋势^[1]。但是, 使用现有材料和降低操作温度, 将导致电池欧姆电阻和电极极化电阻的明显增大, 使电池的电输出性能明显降低。如果说采用电解质薄膜化技术可基本解决电池欧姆电阻增加的问题, 则提高电极的性能和降低电极极化电阻是发展中低温 SOFC 技术的关键科学问题^[2,3]。

提高电极性能的途径: 一是研究和发展高性能的新型电极材料, 但这往往需要长时间的大量研究和探索。其二是采用现有材料, 优化电极微结构, 提高电极的三相线密度和电化学反应活性位数量, 提高电极电催化活性, 从而降低电极的极化过电位。其中尤其是要提高阴极的电催化活性(在阴极低活性的氧发生还原反应)^[4]。

采用复合电极, 根据电极各部分在电极过程中的作用, 可将电极分为两个部分, 即: 电极功能层(或活性层)和集电层。靠近电解质的电极功能层, 是发生各种电极电化学反应的场所, 因此, 是影响电极极化过电位主要因素^[5]。电极活性层的厚度与其材料的性能有关, 尤其是离子电导率, 通常在 10 μm 左右^[6]。电极功能层顶面的集电层(分布或收集电极反应的电子), 主要影响电极的欧姆电阻和电极反应物的扩散输运。当采用具有足够高电子电导率(如: > 100 S/cm)的材料和采用适当的制备技术(集电层有足够高的孔隙率), 集电层对电极性能的影响可以忽略不计。

① 国家自然科学基金(21041010)

② 联系人, 手机: (0) 13866721438; 电话: (0551) 3601700; E-mail: reong@mail.ustc.edu.cn; jfgao@ustc.edu.cn

作者简介: 任丛(1985—), 男, 陕西省商洛市人, 硕士, 主要从事固体氧化物燃料电池研究工作。

高建峰(1958—), 男, 安徽省太和县人, 副教授, 博士, 主要从事固体氧化物燃料电池和陶瓷透氧膜关键材料和应用技术研究工作。

收稿日期: 2011-05-23; 接受日期: 2011-06-29

本文报道一种适宜于中低温操作的高性能 SDC-LSCF 基阴极 ($\text{SDC} = \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$, $\text{LSCF} = \text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$)。重点研究 SDC-LSCF 阴极活性层的制备, 对电极活性层微结构和电极电化学生活性的影响。研究采用新颖的静电喷雾淀积技术(ESD) 制备电极活性层的电解质骨架, 采用离子浸渍技术在电解质骨架的内孔壁制备一层纳米颗粒的 LSCF 催化层和电子通道。采用对称电池和交流阻抗谱测量技术, 研究不同制备的 SDC-LSCF 阴极的性能。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 (YSZ) 粉体(日本东曹株式会社); BT01-DG-1 型计量泵(天津市协达伟业电子有限责任公司); JSM-6700F 型扫描电子显微镜(日本电子株式会社); IM 6E 型电化学工作站(德国 Zahner 公司)。

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、乙醇(99.7%)、1,2-丙二醇等试剂均为分析纯。

2.2 电极活性层 SDC 骨架的制备

为制备电极性能表征需要的对称电池, 本实验采用预先制备的厚度约 1mm, 直径 15mm 的致密 Y_2O_3 稳定的 ZrO_2 的电解质圆片为衬底(对称电池的电解质), 采用 ESD 技术在衬底的两面淀积制备厚度约 $8\mu\text{m}$ 的 SDC 骨架。为此, 将分析纯 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 按摩尔比 4:1 溶于乙醇和 1,2-丙二醇混合溶剂(2:8, V/V), 制成浓度 0.005mol/L 的 SDC 前驱溶液。全部的实验样品, ESD 淀积前驱液的流速为 2.4mL/h, 针尖(雾化喷嘴)与 YSZ 衬底的距离为 37mm 左右, 电压 15—16kV, 沉积时间约 7h, 不同样品的沉积温度(衬底温度)分别为 250、300、350、400℃以及 450℃。使用 SEM 观察 SDC 骨架的微结构和形貌。

2.3 对称电池的制备

采用真空-离子浸渍技术, 在上述制备的多孔 SDC 骨架的内孔壁上制备一连续的纳米颗粒 LSCF 层。浸渍使用的溶液, 将分析纯 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 按离子摩尔比 6:4:2:8 溶于蒸馏水, 并加入分析纯级的甘氨酸(甘氨酸的量为金属离子浓度的 1/2), 溶液的总金属离子浓度为 1mol/L。真空浸渍后烘干, 并 800℃下焙烧 1h。为降低成本, 所有样品均采用一次浸渍和焙烧。SEM 观察浸渍制备的 LSCF。在 SDC-LSCF 功能层的上面, 采用丝网印刷和 900℃烧结 2h, 制备多孔 LSCF 集电层, 最后得到有效淀积面积为 0.55cm^2 的对称电池样品, 用于电极性能实验测量。

2.4 Ni-YSZ 阳极支撑单电池的制备

首先采用双层干压技术制备 NiO-YSZ/YSZ 阳极半电池。将商业 NiO, YSZ 以及淀粉造孔剂, 按质量比 5:5:3 球磨混合, 并干燥和过 100 目筛, 采用单轴冷压和共烧(1450℃-5h) 技术制备直径约 15mm 的阳极半电池(致密 YSZ 电解质厚度约 $10\mu\text{m}$)。在 YSZ 电解质表面制备 SDC-LSCF 阴极, 即: ESD 淀积制备活性层 SDC 骨架, 衬底温度为 300℃; 离子浸渍制备 LSCF 纳米催化剂和电子导电相(蜡封保护已有的阳极层); 丝网印刷制备 LSCF 阴极集电层。LSCF 集电层分别采用了 3 种不同的烧结温度, 即: 900、1000℃和 1100℃。同时, 制备了传统 SDC-LSCF 复合阴极单电池 ($\text{SDC wt}\% + \text{LSCF wt}\%$ 机械混合), 作为比较。

2.5 阴极性能表征和单电池性能测量

采用对称阴极电池和交流阻抗谱技术, 测量不同 SDC-LSCF 阴极 650—800℃和自然对流空气

条件下的阻抗(正弦交流微扰信号振幅: 10mV, 频率范围: 0.1—1MHz)。采用实验室自制的电池性能测试装置, 以自然对流空气为阴极氧化剂, 氢为燃料, 650—750℃ 温度范围, 测量不同阳极支撑单电池的 $I-V$ 和 $I-P$ 曲线。

3 结果与讨论

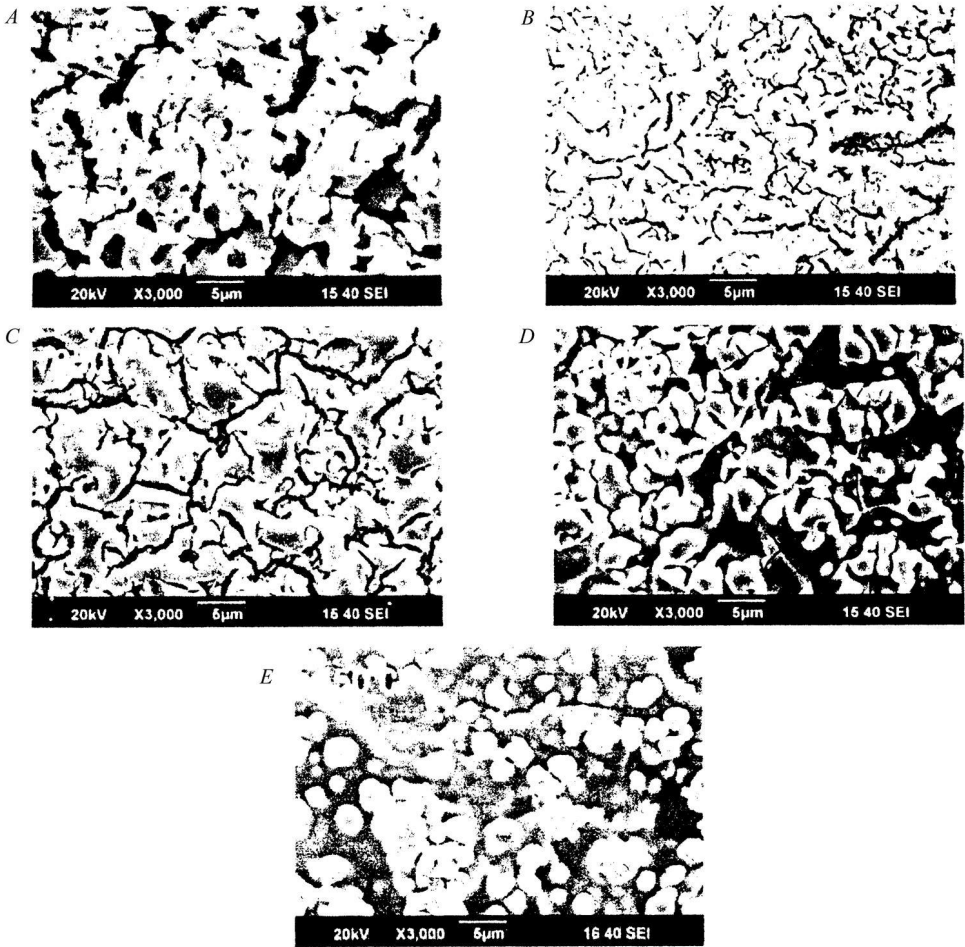


图 1 不同温度下沉积的 SDC 薄膜的扫描电镜照片
A —— 250℃; B —— 300℃; C —— 350℃; D —— 400℃; E —— 450℃。

3.1 SDC 骨架形貌与沉积温度的关系

图 1 为在 250、300、350、400℃ 以及 450℃ 条件下沉积 7h 后的 SDC 骨架形貌, 由图中可以看出在较低的沉积温度下如 250℃ 以及 300℃ 可以通过 ESD 方法制备具有三维网状结构的 YSZ 电极骨架, 而在 350℃ 以及以上的沉积温度下生成空隙率较小的沟壑状形貌, 甚至在较高的沉积温度下如 450℃ 会观察到在位烧结的现象。这主要是由于随着沉积温度的升高, 喷雾所产生的液滴在飞向衬底的过程中液体含量越来越少, 几乎以固体颗粒状态降落在衬底上之后堆叠在一起形成聚集的颗粒团, 从而形成空隙率较低的形貌。

3. 2 对称电池的界面阻抗

图 2 是浸渍阴极在测试后的断面扫描电镜照片, 从图中可以看到在 300℃ 下通过 ESD 技术所制得的 SDC 阴极骨架上附着了大量的 LSCF 纳米级颗粒。由于浸渍所形成的这些纳米级别的颗粒的存在, 使得位于阴极功能层内的电化学反应的三相界面的长度大大增加, 从而大大提高了阴极的性能。

图 3 是不同沉积温度对于所制备的阴极极化阻抗的影响。图中分析了从 650—800℃ 的极化阻抗数据。从图中可以看出在 300℃ 的沉积温度下所制备的阴极对称电池具有最小的极化阻抗, 在不同的测试温度下这一趋势也是相同的。由图 1 可知在 300℃ 下所沉积的骨架相对于较高温下所沉积的骨架具有更加精细的形貌结构, 利用其进行浸渍可得到更好的三相线分布。而相对于 250℃ 的骨架来说, 300℃ 的骨架间断裂更少, 氧离子在阴极中的传导受到的阻碍更少, 因此以 300℃ 沉积得到的骨架制备的阴极具有更好的电化学性能。如图 3, 所获得的最小的阴极极化阻抗在 650、700、750℃ 和 800℃, 分别为 0.484 、 0.077 、 $0.034\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.022\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。所得阴极阻抗优于 Fu 等^[7]报道的 SDC+LSCF 复合电极的结果, 他们使用机械混合的方法制备的阴极极化阻抗在 700℃ 和 750℃, 分别为 $0.23\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 $0.076\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。与文献[8]报道的电极极化阻抗接近(750℃为 $0.074\Omega\cdot\text{cm}^2$, 650℃ $0.44\Omega\cdot\text{cm}^2$)。

3. 3 单电池的输出性能

为了研究所制备的 SDC 骨架浸渍 LSCF 阴极在单电池上的性能表现, 本文以 Ni-YSZ 为阳极支撑共压制得 YSZ 为电解质, 并在其上制备以 300℃ 下沉积制得的 SDC 薄膜为骨架的浸渍 LSCF 阴极, 于 900、1000、1100℃ 3 个不同温度进行烧结。最后使用湿氢气 (3% H₂O) 作为燃料, 在 650—750℃ 之间测试了单电池的伏安曲线。如图 4、图 5、图 6 以及图 7 所示分别为 900、1000、1100℃ 烧结条件下所制备的单电池的伏安曲线以及所制备的 900℃ 下烧结的传统复合电极(重量比 SDC:LSCF 为 5:5)的单电池的伏安曲线。其中空心点为功率密度曲线(I - P 曲线), 曲线最高点对应的数值代表单电池的最大输出功率, 实心点为电流-电压曲线(I - V 曲线)。从图中可以看出, 900℃ 下烧结的具有浸渍电极的

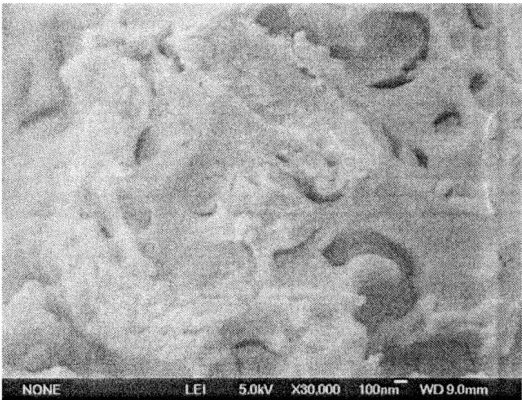


图 2 浸渍阴极测试后的扫描电镜照片

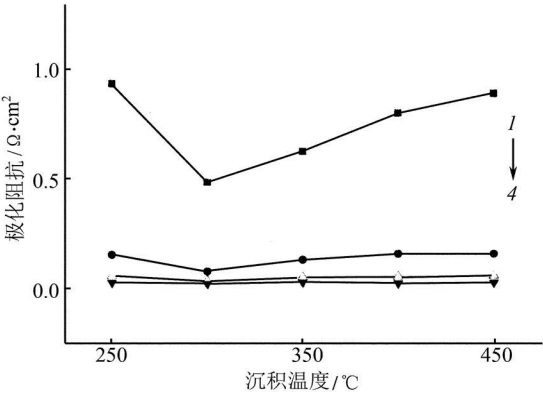


图 3 SDC 骨架沉积温度对浸渍阴极极化阻抗的影响

1——650℃; 2——700℃; 3——750℃; 4——800℃。

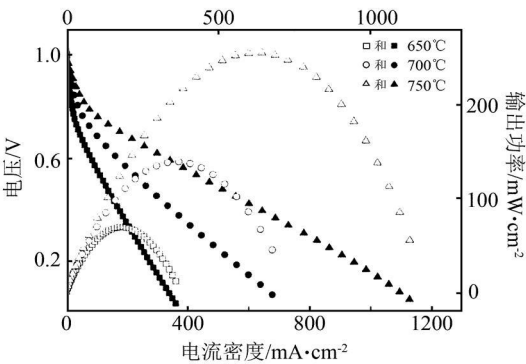


图 4 900℃ 烧结浸渍单电池, 以氢气为燃料的 I - V 曲线, I - P 曲线

从图中可以看出, 900℃ 下烧结的具有浸渍电极的

单电池具有最高的输出功率, 750℃ 下的最大功率输出为 $254\text{mW}/\text{cm}^2$, 性能高于 Ji 等^[9] 报道的以 SDC/NiO 为阳极支撑 SDC 为电解质 SDC/LSCF (重量比 SDC : LSCF 为 5 : 5) 的 750℃ $103\text{mW}/\text{cm}^2$ 。1000℃ 以及 1100℃ 下烧结制备的浸渍电极输出功率依次减小分别为 $141\text{mW}/\text{cm}^2$ 以及 $113\text{mW}/\text{cm}^2$ 而非浸渍阴极单电池输出功率为 $106\text{mW}/\text{cm}^2$ 。从所得数据对比可知 1100℃ 下烧结制备的单电池输出功率与非浸渍阴极单电池输出功率相近。这说明高温烧结步骤对于使用静电喷雾技术制备的 SDC 电解质骨架具有破坏作用, 从而会对电极性能造成不良影响。

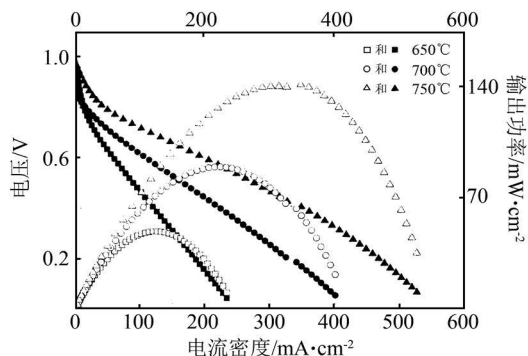


图 5 1000℃ 烧结浸渍单电池, 以氢气为燃料的 $I-V$ 曲线, $I-P$ 曲线

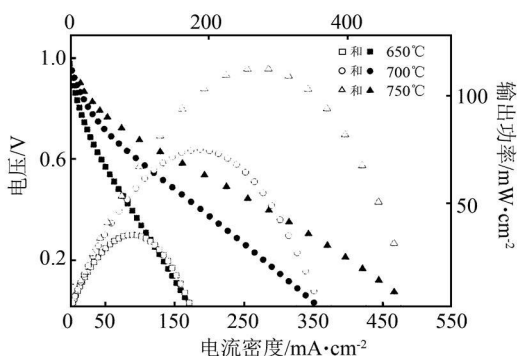


图 6 1100℃ 烧结浸渍单电池, 以氢气为燃料的 $I-V$ 曲线, $I-P$ 曲线

4 结论

本实验将静电喷雾技术与浸渍法相结合制备了 LSCF 浸渍 SDC 骨架的固体氧化物燃料电池阴极。使用 SEM 观察到在沉积制备的 SDC 阴极骨架上附着了大量的 LSCF 纳米级颗粒, 有效提高了阴极三相线, 增加了反应活性位。对所制备的对称电池进行了阻抗谱分析, 得到了最小的阴极极化阻抗, 其值在 650、700、750℃ 和 800℃, 分别为 0.484 、 0.077 、 $0.034\Omega \cdot \text{cm}^2$ 和 $0.022\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。最后制备了具有浸渍阴极的单电池, 750℃ 时最大功率密度为 $254\text{mW}/\text{cm}^2$ 。

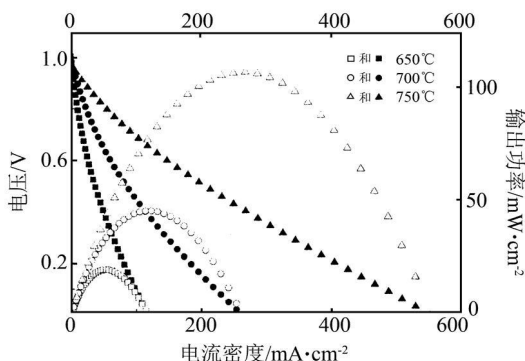


图 7 900℃ 烧结非浸渍单电池, 以氢气为燃料的 $I-V$ 曲线, $I-P$ 曲线

参考文献

- [1] Steele B C H, Heinzel A. Materials for Fuel-Cell Technologies[J]. *Nature*, 2001, **414**: 345—352.
- [2] Xia C, Chen F, Liu M. Reduced-Temperature Solid Oxide Fuel Cells Fabricated by Screen Printing[J]. *Electrochem. Solid State Lett.*, 2001, **4**: A52—A54.
- [3] Tsepina T, Barnett S A. Effect of LSM-YSZ Cathode on Thin-Electrolyte Solid Oxide Fuel Cell Performance[J]. *Solid State Ionics*, 1997, **93**(3—4): 207—217.
- [4] Jiang S P, Wang W. Novel Structured Mixed Ionic and Electronic Conducting Cathodes of Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Solid State Ionics*, 2005, **176**(15—16): 1351—1357.
- [5] Adler S B, Lane J A, Steele B C H. Electrode Kinetics of Porous Mixed Conducting Oxygen Electrodes[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**: 3554—3564.
- [6] Virkar A V, Chen J, Tanner C W *et al.* The Role of Electrode Microstructure on Activation and Concentration Polarizations in Solid

Oxide Fuel Cells[J]. *Solid State Ionics*, 2000, **131**(1—2): 189—198.

[7] Fu C J, Sun K N, Zhang N Q *et al.* Electrochemical Characteristics of LSCF-SDC Composite Cathode for Intermediate Temperature SOFC[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, **52**(13): 4589—4594.

[8] Niea L F, Liua M F, Liua M L *et al.* La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Cathodes Infiltrated with Samarium-Doped Cerium Oxide for Solid Oxide Fuel Cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, **195**(15): 4704—4708.

[9] Ji Y, Liu J, He T M *et al.* Single Intermediate-Temperature SOFC Prepared by Glycine-Nitrate Process[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2003, **353**(1—2): 257—262.

Preparation of SOFC Cathode by Combining Electrostatic Spray and Infiltration Technique

REN Cong GAO Jian-Feng

(Key Laboratory of Energy Transformation Material for Chinese Academy of Sciences,
Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, P. R. China)

Abstract Electrode of solid oxide fuel cell (SOFC) with nano-size catalytic particles prepared by impregnation technique can improve the performance of the cell. Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-δ} (SDC) and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) composite cathode was fabricated by combining the electrostatic spray deposition (ESD) and infiltration technique. Influence of deposition temperature on the morphology of deposited film was discussed by ESD technique. Cathode prepared with backbones deposited at 300℃ showed the lowest polarization resistance, 650℃ 0.484Ω·cm², 700℃ 0.077Ω·cm², 750℃ 0.034Ω·cm² and 800℃ 0.022Ω·cm². Anode-support cells with the infiltrated cathode and zirconia-based electrolytes showed peak power densities of 254mW/cm at 750℃.

Key words Solid Oxide Fuel Cell; Cathod; Electrostatic Spray Deposition; Ion Infiltration

这真是令人啼笑皆非
——由重大发明写成的论文被判为“没有发表价值”

欢迎作者将被他刊拒绝的佳作再投本刊

在物理学的科技成就中，激光可算是仅次于核能的 1 项重大发明创造。第 1 台激光器是 1960 年由美国物理学家梅曼(见本刊《邮票上的科学家——佼佼者之路》一书中之 M4)发明的。然而《物理评论快报》却拒绝刊登梅曼的论文，理由是：这是微波激光物理方面的文章，对快速出版物不再有价值。这真是令人啼笑皆非！

接着，梅曼将论文寄到了英国《自然》杂志，这篇 300 字的简短文章立即被接受。发表后引起全世界轰动。后来，梅曼被列入了美国发明家名人堂。

为了吸取历史教训，本刊收到的论文，即使其观点与审稿人有尖锐的意见冲突，只要是言之有理，也给予发表。因为“仁者见之谓之仁，智者见之谓之智”(《周易·系辞上》)，不同人从不同角度看问题，难免不同。我们欢迎作者将被他刊判为“没有发表价值”的佳作，再投本刊。

繁荣学术交流事业，需要“宽容”精神！

铨谱实验室编辑部