

Effect of Electrolyte/Cathode Interface Structure on Cathode Performance of Solid Oxide Fuel Cells*

Xiaoming Wang[#], Xiang Li, Xue Jin, Zhongyao Wu, Linlin Wang, Fujin Yu

College of Engineering, Zhejiang Normal University, Jinhua
Email: [#]wangxm@zjnu.cn

Received: May 1st, 2013; revised: May 20th, 2013; accepted: May 26th, 2013

Copyright © 2013 Xiaoming Wang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: In this paper, a structured Pt cathode is prepared by flame spraying and slurry coating. The microstructure of the cathode is characterized by SEM. The electrochemical behavior of single cell with the structured cathode is characterized by the electrochemical impedance spectroscopy. Effect of electrolyte/cathode interface structure on electrochemical behavior is discussed. The results show that the electrolyte surface structure has an important influence on cathode polarization. When the temperature is less than 850°C, the cathode polarization of the cell with a structured electrolyte is approximately 0.3 to 0.75 times of that with a flat electrolyte.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells; Flame Spraying; Structured Electrolyte; Cathode

电解质/阴极界面结构对固体氧化物燃料电池 阴极性能的影响*

王晓明[#], 李 享, 金 雪, 吴众焱, 王琳琳, 虞付进

浙江师范大学工学院, 金华
Email: [#]wangxm@zjnu.cn

收稿日期: 2013 年 5 月 1 日; 修回日期: 2013 年 5 月 20 日; 录用日期: 2013 年 5 月 26 日

摘 要: 本文采用火焰喷涂和涂覆相结合的方法制备了结构化 Pt 阴极。采用 SEM 观察阴极的组织结构, 采用电化学交流阻抗谱法研究了结构化阴极极化行为, 探讨了电解质/阴极界面结构对阴极极化的影响规律。结果表明, 电解质表面结构对阴极极化性能有重要影响, 在温度小于 850°C 时, 结构化 Pt 阴极极化约为平直界面阴极极化的 0.3~0.75 倍。

关键词: 固体氧化燃料电池; 火焰喷涂; 结构化电解质; 阴极

1. 引言

固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)可以直接将碳氢燃料的化学能转化为电能, 是一种重要的高效清洁能源转化技术, 受到世界范围内的广泛

关注^[1-3]。随着薄膜制备技术在 SOFC 电解质层制备中的广泛应用以及高离子电导率材料的开发利用, 阴极极化已成为制约电池功率输出的主要瓶颈^[4]。

采用电子与离子混合导体可以提高电池输出特性, 但目前开发的混合导体材料中氧离子电导率较低, 比电解质材料的电导率至少低一个数量级以上^[5],

*基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51202220)。

[#]通讯作者。

另外,这类材料普遍存在与电解质热膨胀不匹配、化学稳定性较差的问题。因此,研究者大多采用电解质材料和阴极材料混合制备复合阴极,以此扩大阴极有效活性反应区域,提高输出功率密度,然而,基于制备工艺的限制,很难以保证复合阴极中电解质颗粒与阴极颗粒分别互相有效连通,使得真正有效的三相反应界面难以大幅度提高,同时,复合后的阴极电子导电率会显著下降^[6]。国内外的研究表明^[7],电解质/阴极界面区域的微结构与电解质表面结构有着密切的关系。基于三相反应界面理论和电极反应动力学,对于要求高输出功率密度的 SOFC,如何控制阴极微结构,尤其是控制阴极与电解质界面区域微结构,使多孔复合阴极中电解质颗粒、阴极颗粒及其之间均有效连通,是构筑高性能阴极的基础,而比较理想的解决办法就是在电解质表面制备具有较大表面积的结构化表面。

因此,本文首先采用火焰喷涂在平直电解质基体上制备一层近单层的 8YSZ 微凸表面,然后在其结构化表面上制备阴极层,从而构筑具有高活性的三维立体结构阴极层,重点研究电解质/阴极界面结构对 SOFC 阴极极化的影响规律,从而确立高活性阴极的制备方法。

2. 实验材料与方法

2.1. 电解质基体及喷涂粉末的制备

采用 8 mol%Y₂O₃-ZrO₂(8YSZ)粉末压块并烧结制备平基体。首先将 8YSZ 造粒粉(九江泛美亚公司,颗粒直径小于 2 μm)在 200 MPa 的压力下冷压 20 秒获得厚为 1.2 mm、直径为 22 mm 的基体毛坯,然后将其放入高温烧结炉,在 1480℃ 条件下烧结 10 h 得到厚约 1 mm、直径约为 20 mm 的圆片状基体。喷涂粉末选用日本 Fujimi 公司生产的 8YSZ 烧结破碎粉,公称粒径为 5~25 μm,平均粒径 17.9 μm,为了将喷涂颗粒的熔化程度控制在一个较窄的范围内,应尽量减小 YSZ 喷涂粉末的尺度分布范围,因此,喷涂前需将初始粉末进行等离子球化,然后采用自然重力沉降法分级,球化分级后的 8YSZ 粉末形貌如图 1 所示。

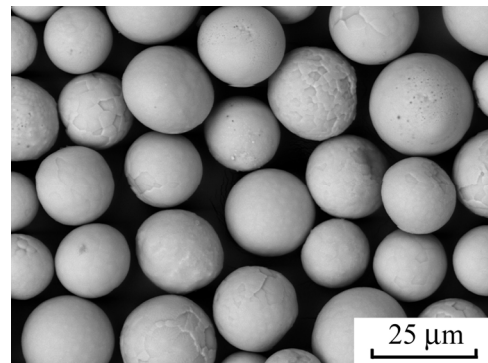
2.2. 结构化电解质表面的制备

为了表征电解质/阴极界面结构对阴极极化性能

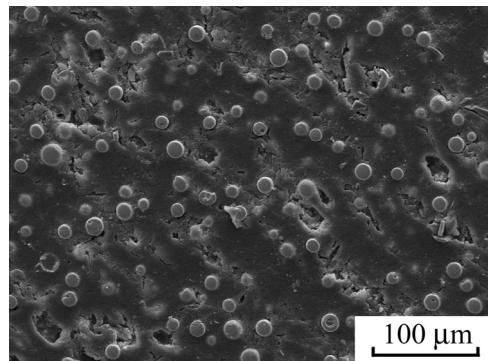
的影响,采用氧乙炔粉末火焰喷涂(QT-E2000-7/h 型)工艺制备近单层微凸 YSZ 结构化电解质表面。火焰喷枪固定在机械手上,机械手可进行示教编程控制,能准确控制喷涂过程中的喷涂距离、喷枪移动速度和喷涂时间,送粉装置采用江西九江等离子喷涂厂生产的 B-5 型送粉器,沉积粒子前,先用火焰枪从基体背面对基体缓慢加热,同时利用红外测温仪测量基体表面温度,待基体温度达到 600℃ 时,开始喷涂,具体喷涂参数如表 1 所示。

2.3. 电解质/阴极界面微结构及阴极极化性能表征

采用扫描电镜观察电解质/阴极界面及结构化阴极涂层断面形貌。为了表征采用火焰喷涂制备的结构化电解质表面对阴极极化性能的影响,分别以平表面 YSZ 和结构化表面 YSZ 作为电解质,采用涂覆法在其表面制备 Pt 阴极层构成测试电池体系,然后在 1050℃ 空气气氛下烧结 2 h,电极的面积为 0.5 cm²,然后



(a) 表面形貌



(b) 断面形貌

Figure 1. Morphology of 8YSZ powder after spheroidizing and classifying

图 1. 球化分级后 8YSZ 粉末形貌

Table 1. Process parameters of flame spraying
表 1. 火焰喷涂工艺参数

参数	值
喷涂距离	20 mm
乙炔流量	200 L·h ⁻¹
乙炔压力	0.1 MPa
氧气流量	120 L·h ⁻¹
压缩空气流量	1500 L·h ⁻¹
送粉速度	1 rpm
基体温度	600℃
送粉气流量(O ₂)	10 L·min ⁻¹

采用文献[8]所述方法制备对电极和参比电极。采用交流阻抗法分别表征其极化性能，将制备好的三电极试样放入测试装置中，采用一段焊有铂丝的铂网作为引出电极，引出电极分别接入 Solartron 1260/1287 电化学工作站的对电极、参比电极和工作电极。测试在空气环境中进行，加热速度为 3℃·min⁻¹，测量温度范围为 700℃~1000℃，测试温度间隔 50℃。阻抗实验的频率范围为 0.1 Hz~10⁵ Hz。

3. 结果与讨论

3.1. 电解质表面结构对结构化 Pt 阴极微结构的影响

图 2(a)和(b)分别为在光滑电解质和结构化电解质表面涂覆 Pt 阴极的断面组织结构。白色虚线框内的黑点处代表阴极反应三相界面位所在区域。从图中可以看出，火焰喷涂 YSZ 颗粒与基体结合趋于良好，同时，

Pt 阴极层与两种电解质都结合良好，其结合界面从二维平面扩展到三维表面。对两种具有不同界面结构的阴极，其材料与制备工艺一样，烧结后具有相同的颗粒尺寸及孔隙率，因此，在与电解质具有相同结合面积的情况下，如图 2(b)所示，单位面积上，结构化电解质阴极将具有更长的三相界面。

图 3 显示了 Pt/YSZ 界面结构对三相界面(TPB)长度的影响的示意图。从图中可以看出，在 Pt 阴极具有相同颗粒尺寸、孔隙率以及与 YSZ 基体有相同结合状态的情况下，与光滑基体上的阴极(图(a)所示)相比，三维结构化阴极在单位面积上具有更长的三相界面长度，如图(b)所示。

3.2. 电解质表面结构对 Pt 阴极极化的影响

图 4 为具有不同电解质界面结构的 Pt 阴极在 700℃时的 Nyquist 图。从图中可以看出，交流阻抗谱均显示为一个压缩的半圆弧，图中高频端的截距 R₀ 对应整个体系的欧姆电阻，包括电解质的离子电阻、电极和外部导线的电子电阻；半圆弧中低频与高频之间的截距差 R_p 代表了阴极的活化电阻。平基体与结构化阴极极化分别为 10.9 和 3.6 Ω·cm²，结构化阴极极化约为平基体阴极的三分之一。

表 2 为具有不同界面结构的阴极在不同温度下的极化值。可以看出，在小于 850℃时，结构阴极极化明显比平基体阴极极化要小，约为其 0.3~0.75 倍；而当温度增大到 900℃以上后，两种结构的阴极极化值差别不大。这可能是由于温度在 900℃以上，两类 Pt 阴极的极化由电荷转移控制转变为扩散控制所致。

对 Pt 阴极而言，氧还原反应是一个多步平行反应

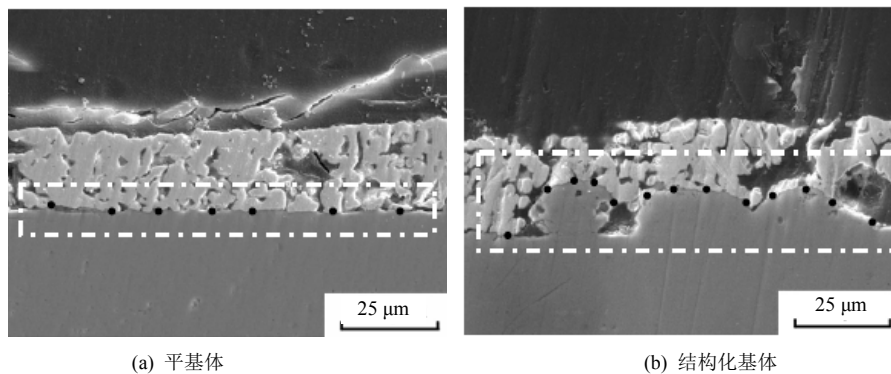


Figure 2. Cross-section microstructures of Pt cathodes
图 2. Pt 阴极断面形貌

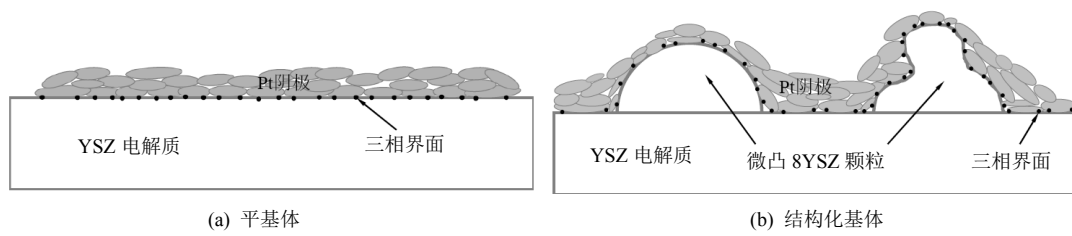


Figure 3. Pt cathode/electrolyte interface structures
图 3. Pt/YSZ 界面结构对三相界面长度的影响的示意图

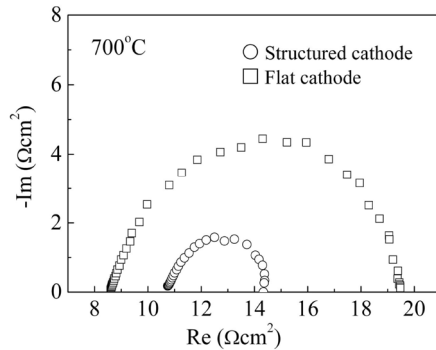


Figure 4. Effect of electrolyte surface structure on cathode polarization
图 4. 电解质表面结构对 Pt 阴极极化的影响

过程。由于多步反应的存在，国内外的研究者尽管已经提出了大量的氧还原反应机理，但事实上还不能用任何一种机制解释所有的现象，通常很难分离出一个单独的速度控制步骤^[9]。一般情况下，氧气在阴极的还原反应过程如图 5 所示，主要包括：1) 氧分子在 Pt 阴极表面吸附；2) 吸附的氧分子分解为吸附的氧原子；3) 吸附的氧原子从表面扩散到 Pt/电解质界面；4) 氧原子与从 Pt 传输来的电子结合形成氧离子进入电解质。需要强调的是上面只是反应步骤的一般顺序，而并不是反应过程的确切顺序。从上述反应过程分析可以发现，Pt 阴极反应的速度控制步骤主要可分为两类：电化学反应(电荷转移电阻)和氧的质量传输(扩散电阻)。因此，理论上，阴极的 Nyquist 图应包含两个半圆环，分别代表两个反应过程。然而，Murray 研究表明^[10]，阴极的交流阻抗谱经常仅显示一个压缩的半圆弧，和本文中观察到的一样，如图 4 所示。实际上，在很多情况下，电荷转移与扩散这两个过程的时间常数相差小于两个数量级，所以导致相邻半圆不能有效分开。事实上，这些半圆弧是由两条压缩的半圆弧搭叠而形成。这两个圆弧能被拟合两个分支(RC)和(RQ)，然后与电阻 R 串联，这个等效电路可被表示

Table 2. Cathode polarization of the cell with different interface structure
表 2. 具有不同界面结构的阴极极化

温度(°C)	阴极极化($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	
	平电解质	结构化电解质
700	10.9	3.6
750	3.3	0.98
800	0.7	0.4
850	0.36	0.27
900	0.2	0.19
950	0.14	0.14
1000	0.1	0.11

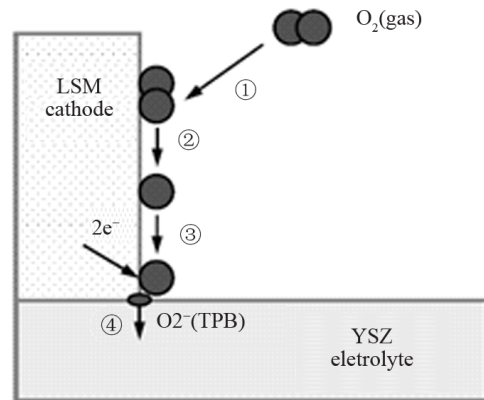


Figure 5. Schematic diagram of the electrochemical reaction of Pt cathode
图 5. Pt 阴极的电化学反应过程示意图

为 $R_o(R_{ct}C_{dl})(R_2Q)$ ，如图 6 所示。这表明阴极反应速度由两个过程控制，即氧离子从阴极与电解质界面扩散到电解质氧空位的阻力，其中， C_{dl} 代表了双层电容，而高频部分的电阻 R_{ct} 表示了电荷转移电阻，这部分电阻与 TPB 长度成正比；另一个过程就是与气体的吸附扩散电阻有关的低频部分的电阻 R_2 ^[11]，此部分电阻与 TPB 无关。因此，在本文中，结构化 Pt 阴

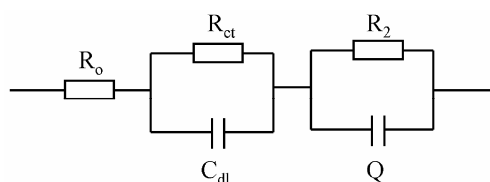


Figure 6. Equivalent circuit of Pt cathode reaction
图 6. Pt 阴极反应等效电路图

极的三相界面长度虽然更长，但此温度下，两类阴极的极化已受扩散控制，所以在温度达到 900℃ 以上时，它们的极化相差不大。

4. 结论

采用火焰喷涂创制了具有微凸表面结构的电解质，这种结构增加了单位面积上电解质/阴极界面的有效反应三相界面长度。在小于 850℃ 时，结构化 Pt 阴极极化明显比平直界面阴极极化要小，约为其 0.3~0.75 倍；对平基体和结构化立体 Pt 阴极来说，800℃ 下的极化分别为 0.7 和 0.4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 。而当温度增大到 900℃ 以上后，两类结构的阴极极化值差别不大。

5. 致谢

感谢国家自然科学基金青年项目(No. 51202220)对本研究的资助。

参考文献 (References)

- [1] 黄秋安, 朱斌. 燃料电池的挑战和新的机遇[J]. 可持续能源, 2012, 1: 89-96.
- [2] S. C. Singhal. Advances in solid oxide fuel cell technology. Solid State Ionics, 2000, 135: 305-313.
- [3] 衣宝廉. 燃料电池现状与未来[J]. 电源技术, 1998, 22(5): 216-221.
- [4] S. Souza, S. J. Visco and L. C. DeJonghe. Thin-film solid oxide fuel cell with high performance at low temperature. Solid state Ionics, 1997, 98(1-2): 57-61.
- [5] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, et al. Mixed electronic-oxide ionic conductor of BaCoO₃ doped with La for cathode of intermediate-temperature-operating solid oxide fuel cell. Solid State Ionics, 2002, 152: 609-613.
- [6] S. J. Kinner. Recent advances in perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. International Journal of Inorganic Materials, 2001, 3: 113-205.
- [7] A. Weber, E. Ivers-Tiffée. Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications. Journal of Power Sources, 2004, 127: 273-283.
- [8] X. M. Wang, C. X. Li, C. J. Li, et al. Effect of microstructures on electrochemical behavior of La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ deposited by suspension plasma spraying. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(7): 3152-3158.
- [9] C. C. Anne, V. I. Birss. Mechanistic analysis of the oxygen reduction reaction at (La, Sr)MnO₃ cathodes in solid oxide fuel cells. The Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110: 11299-11309.
- [10] E. P. Murray, T. Tsai and S. A. Barnett. Oxygen transfer processes in (La, Sr)MnO₃/Y₂O₃-stabilized ZrO₂ cathodes: An impedance spectroscopy study. Solid State Ionics, 1998, 110: 235-243.
- [11] T. Horita, K. Yamaji, N. Sakai, et al. Oxygen reduction mechanism at porous La_{1-x}Sr_xCoO_{3-d} cathodes/La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8} electrolyte interface for solid oxide fuel cells. Electrochimica Acta, 2001, 46: 1837-1845.