

文章编号: 1006-3471(2004)03-0359-04

中温平板型固体氧化物燃料电池研究

王绍荣*, 陈文霞, 温廷琰, 曹佳弟, 吕之奕, 王大千

(中科院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

摘要: 采用流延法制备 Ni/ YSZ 阳极支撑体- YSZ 电解质复合膜素坯. 经等静压, 共烧结而得到的复合膜, 其 YSZ 电解质层的厚度在 1530 μm 之间, 面积大于 100 cm^2 . 再将由柠檬酸盐法合成的 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CSO) 和固相法合成的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO) 相继沉积到 YSZ 膜上形成有 CSO 中间层的复合阴极, 从而构成 Ni/ YSZ/ CSO/ LSCO 的中温平板型固体氧化物燃料(单体)电池, 其中 Ni/ YSZ 为阳极, CSO 是中间层, LSCO 为阴极. 以 H_2 作燃料气, O_2 为氧化气, 850 $^\circ\text{C}$ 下, 该单电池开路电压达 1.1 V, 最大输出功率密度 0.2 W/cm^2 . 本文还对该单电池复数阻抗谱进行了分析讨论.

关键词: 燃料电池; 流延法; YSZ

中图分类号: TM911.47

文献标识码: A

固体氧化物燃料电池(Solid oxide fuel cell, SOFC)的中低温化是实现产业化的重要方向. 中低温下, 可以利用合金作连接板, 从而避开陶瓷连接板材料如 LaCrO_3 难于烧结和价格昂贵的问题^[1]. 由于合金导热性能好, 电池堆内部温度梯度得到缓和, 再加上温度低可以降低相间反应速率, 使得电池堆的寿命得到延长. 中低温化的途径之一是降低电解质(Yttria Stabilized Zirconia, YSZ)膜的厚度. 本文采用流延法制备 Ni/ YSZ 阳极支撑体- 电解质复合膜, 电解质膜厚达到 1530 μm , 复合膜面积超过 100 cm^2 . 在此基础上, 于复合膜上沉积烧结 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CSO) 中间层. 然后再于 CSO 膜上烧结 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO) 阴极层, 从而构成 Ni/ YSZ/ CSO/ LSCO 单电池, 得到了较好的电池发电效果.

1 实验方法

用乙醇和丁酮复合溶剂, 在添加粉料(YSZ, 或 NiO/ YSZ), 粘结剂(PVB; 1015 %), 分散剂(三乙醇胺; 2 % 3 %), 造孔剂(淀粉 3 % 5 %), 和增塑剂(聚乙二醇 6 % 9 %)后球磨 48 h 制浆, 经过二次流延制得 Ni/ YSZ 阳极支撑体- 电解质复合膜素坯. 素坯经等静压, 脱脂后于 1 450 1 500 $^\circ\text{C}$ 烧结 5 h, 得到大面积复合膜. 将制成的复合膜片切割成直径 17 mm 的圆片, 作为评价发电性能的基板.

应用柠檬酸盐法合成 CSO, 将 CSO 与溶剂和粘接剂(硝化棉)经球磨而制得浆料. 涂于

收稿日期: 2003-12-02, 修订日期: 2004-02-20

* 通讯联系人, Tel: (86-21) 52411520, E-mail: srwang@mail.sic.ac.cn

国家高技术研究发展计划项目(2002AA517010)资助

NiO/YSZ 基板的电解质表面,经阴干,干燥,于 1 300 ℃ 下 3 h 烧结而成膜。

应用固相法合成 LSCO,再与 CSO 按 7:3 比例混合配成浆料,经丝网印刷沉积到上述 CSO 中间层膜上,于 1 200 ℃ 下烧结 3 h 而成 LSCO 阴极。并整体构成 Ni/YSZ/CSO/LSCO 单电池。为提高阴极的性能和放电效果,单电池发电试验前先将阴极浸渍少量的 AgNO_3 (单位面积用量约 10 mg/cm^2), AgNO_3 在高温下分解成 Ag,可改善表面反应速率并减小接触电阻^[2]。

将上述单电池密封于 Al_2O_3 管的一端,管内通 H_2 ,管外通 O_2 ,测试此单电池放电的 I/V 曲线及复数阻抗谱。虽然复数阻抗谱可将电解质和电极的阻抗分开,但却不能分离阳极和阴极的阻抗。为此,本实验在上述复合膜的电解质面上用 Pt 浆料涂烧了对电极和参考电极,从而构成另一单电池。在单一 H_2 气氛中按照 3 电极法研究了 Ni/YSZ 作为阳极的极化曲线。因为以上两个单电池的阳极构成完全一样,故可认为后一单电池的阳极性能和前一单电池一致,并以此解析前一单电池 (Ni/YSZ/CSO/LSCO) 的阻抗分布。

2 结果讨论

图 1 为应用流延法制成的 Ni/YSZ 电解质复合膜照片。如图可见,该复合膜平整,面积大于 115 cm^2 。阳极支撑体的厚度约 0.5 mm,具有足够的强度,这为今后制作大面积的 SOFC 电池堆提供了依据。图 2 是 Ni/YSZ/CSO/LSCO 单电池发电试验后的断面显微结构照片,倍率为 1000 倍。由图估算,该电池电解质膜厚约 $15 \mu\text{m}$,其中只有极少量的封闭气孔,表明膜是致密的。阳极支撑体为多孔性结构,允许反应气体和产物的扩散。CSO 中间层厚度约为 $5 \mu\text{m}$,具有少量的气孔。这是由于 CSO 是在烧结的 YSZ 膜上烧成的未与 YSZ 发生共烧结,此时由于双层复合膜基体不会收缩,而 CSO 层收缩因而导致少量气孔产生。由图 1 可见,阴极的厚度在 $10 \mu\text{m}$ 左右,虽与 CSO 中间层的接触和气孔率尚未达到最佳状态。但由于 LSCO 阴极材料的良好电性能,仍然使构成的电池得到了比较好的电化性能。

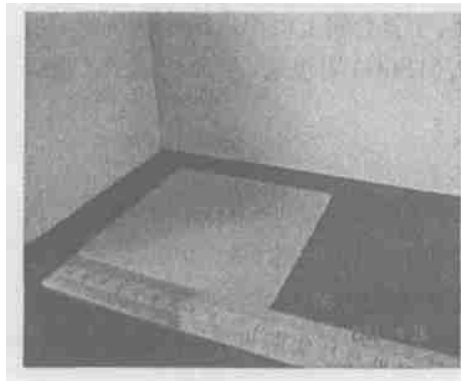


图 1 流延法制成的 Ni/YSZ-8YSZ 复合薄膜
Fig. 1 The photo-graph of Ni/YSZ supported 8 YSZ film obtained by tape cast method

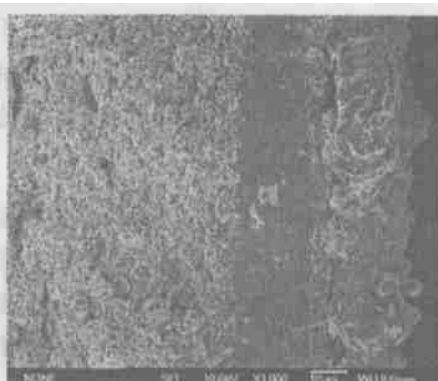


图 2 Ni/YSZ/CSO/LSCO 单电池的断面结构放大倍率 1 000 倍
Fig. 2 Cross section SEM image of the obtained Ni/YSZ/CSO/LSCO single cell after operation magnification: 1 000

图 3 是 Ni/YSZ/CSO/LSCO 单电池放电的 I/V 曲线。如图可知,该电池于 850 ℃ 下工作的开

路电压达到 1.1 V, 接近于理论值, 说明该电池工作时其密封结构是可靠的, 没有出现反应气体的串气和泄漏。同时证明图 2 中所示的 YSZ 薄膜是致密的。另外, 图 3 还显示, 该电池的短路电流密度约为 1 A/cm^2 , 最大功率密度达 0.2 W/cm^2 。这一初步结果显示了本文组装的中温 SOFC 能够有效工作。图 4 是 Ni/YSZ/CSO/LSCO 单电池的复数阻抗谱。谱的左端对应高频信号, 右端对应低频信号。由于仪器频率范围的限制, 阻抗谱两端未能与实轴相交。但如果按照圆弧法外推, 估计高频截距为 $2.8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 左右, 低频截距在约 $4.0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。其中高频截距包含了电解质阻抗, 中间层阻抗, Pt 导线电阻和接触电阻。而低频截距与高频截距两者之差 (约 $1.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) 代表了电极反应的阻抗。通过 4 端子法对 Pt 导线电阻和接触电阻进行校正以后, 电池的实际内阻约为 $1.5 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 也就是说电解质阻抗和 CSO 中间层阻抗之和约为 $0.3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。其中电解质的阻抗可据文献数据和电解质膜厚计算。按文献[4], 含 8 mol % Y_2O_3 的 YSZ 在 850°C 下的电阻率约为 $22 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$, 故 $15 \text{ } \mu\text{m}$ 厚的 YSZ 薄膜的面电阻率约为 $0.04 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。由此推算, 该中间层的面电阻率约为 $0.27 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这主要是由于 CSO 中间层未能烧结致密所致的。

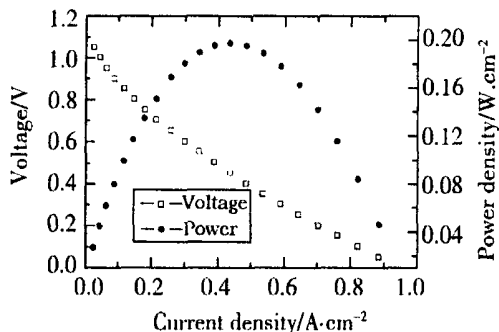


图 3 Ni/YSZ/CSO/LSCO 单电池放电的 $I-E$ 曲线和功率密度曲线

Fig. 3 The $I-E$ and the power density curve of Ni/YSZ/CSO/LSCO single cell

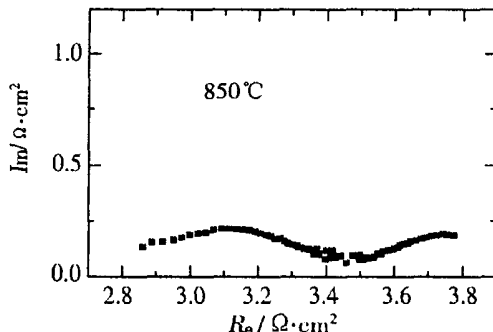


图 4 Ni/YSZ/CSO/LSCO 单电池的复数阻抗谱 (左高频, 右低频)

Fig. 4 Complex impedance spectrum of the Ni/YSZ/CSO/LSCO single cell (frequency decreases from left to right)

图 5 是 Ni/YSZ/Pt 电池在单一 H_2 气氛中按 3 电极法测得的 Ni/YSZ 阳极极化曲线。如图可见, 极化过电位随着电流密度的增加呈两段变化。初期, 两者大体上成线性增加, 至一定程度后过电位的增加趋于平缓。在线性区域, 极化阻抗较大, 850°C 下约为 $0.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。从上述复数阻抗法得到的电极面电阻率 (约 $1.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) 减去阳极面电阻率, 即得到阴极面电阻率约为 $1.0 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。这表明阴极的阻抗是上述单电池内阻的主要部分。其次为 CSO 中间层的阻抗, 而阳极阻抗和电解质阻抗都比较小。

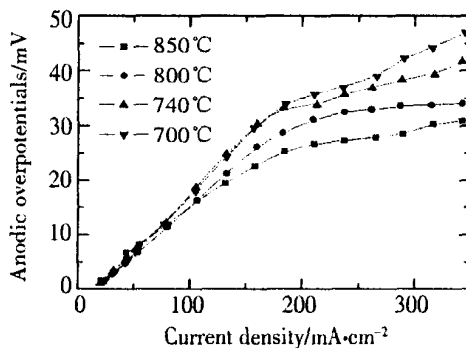


图 5 Ni/YSZ/Pt 单电池在氢气中的阳极极化曲线

Fig. 5 Anode polarization of the Ni/YSZ/Pt cell in homogeneous H_2 atmosphere

3 结 论

本工作以流延法成功制备了大面积, 阳极支撑的致密的 YSZ 电解质薄膜. 最大面积大于 110 cm^2 . 在此复合膜上沉积 CSO 中间层和 LSCO 阴极而构成 Ni/ YSZ/ CSO/ LSCO 单电池, 开路电压可达到理论值. 中温下多孔的 Ni/ YSZ 阳极可以给出足够的电极活性. CSO 中间层可以有效阻止 LSCO 和 YSZ 的反应, 从而降低了阴极极化过电位. 850°C 下单电池最大输出功率密度达 0.2 W/ cm^2 . 复数阻抗谱分析表明该单电池的阳极, 电解质和 CSO 中间层的阻抗对电池内阻的贡献较小, 电池内阻的主要来源仍然是阴极的阻抗.

Study on An Intermediate Temperature Planar Solid Oxide Fuel Cell

WANG Shao-rong^{*}, Chen Wen-xia, WEN Ting-lian, CAO Jia-di,
LU Zhi-yi, WANG Da-qian

(Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050, China)

Abstract : Tape cast method was applied to prepare green sheets of Ni/ YSZ anode supported YSZ thin film. After isostatic pressure treatment and cosintering, the YSZ film on the Ni/ YSZ anode was gastight dense, and $1530\text{ }\mu\text{m}$ thick. The area of the composite film was over 100 cm^2 . A $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CSO) interlayer was sintered on to the YSZ electrolyte film to protect $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LSCO) cathode from reaction with YSZ at high temperatures. The LSCO cathode layer was screen printed onto the CSO interlayer and sintered at 1200°C for 3h to form a single cell. The obtained single cell was operated with H_2 as fuel and O_2 as oxidant. The cell performance was measured and impedance contributions were discussed.

Key words : SOFC, Tape cast, YSZ

References :

- [1] Mori M, Yamamoto T, Ichikawa T. et al. Dense sintered conditions and sintering mechanisms for alkaline earth metal (Mg, Ca and Sr)-doped LaCrO_3 perovskites under reducing atmosphere[J]. Solid State Ionics, 2002, 148:93.
- [2] Wang S, Kato T, Nagata S, et al. Performance of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ Ag cathode for ceria electrolyte SOFCs[J]. Solid State Ionics, 2002, 146:203.
- [3] Hiroaki Tagawa(田川博章). Solid Oxide Fuel Cell and Global Environments[M]. Tokyo:Agune Syofu Press, 1998.
- [4] Ullmann H, Trofimenko N, Tietg F, et al. Study on An Intermediate Temperature Planar Solid Oxide Fuel Cell[J]. Solid State Ionics, 2002, 138:79.