

薄膜型中温固体氧化物燃料电池(SOFC) 研制及性能考察

张义煌,董永来,江 义*,卢自桂,闫景旺

(中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116023)

摘要:用一种廉价的湿化学方法,在Ni-YSZ阳极基膜上制备出致密的Yttria Stabilized Zirconia(YSZ)薄膜.薄膜的厚度约为10 μm ,致密均匀,无裂纹等缺陷.以Ni-YSZ阳极基膜,YSZ薄膜和锶掺杂锰酸镧阴极(LSM)组装的SOFC单电池,在800 $^{\circ}\text{C}$ 下功率密度达0.1 W/cm^2 .研究分析表明,YSZ薄膜的*IR*降(包括电极/YSZ薄膜的接触电阻)较小,不是影响电池性能的主要因素,大的阳极过电位是影响电池性能的主要因素.

关键词:中温固体氧化物燃料电池,YSZ薄膜,薄膜制备

中国分类号: TM 911.4

文献标识码: A

固体氧化物燃料电池(SOFC)具有能量转化率高(可达50~60%)和环境友好(即很低的 NO_x 、 SO_2 、粉尘和噪声排放)等优点.此外,SOFCs还具有燃料适用性强,可用 CO 、 H_2 、煤气化气以及天然气为燃料和无腐蚀等突出优点,是一种最有前途的高效、洁净发电技术之一^[1].传统以厚YSZ薄板(~200 μm)为电解质的固体氧化物燃料电池为了得到合理的能量密度,一般都在1000 $^{\circ}\text{C}$ 左右下工作.如此高的工作温度给SOFCs带来一系列材料、密封和结构上的问题,如电极的烧结、电解质与电极之间的界面化学扩散以及热膨胀系数不同的材料之间的匹配和双极板材料的稳定性等^[2],这些问题严重限制了SOFCs的商品化发展.现今SOFCs特别是平板式SOFCs发展趋之一是适当降低工作温度,这样既保持传统SOFCs的突出优点,又可避免因工作温度过高而带来的一系列问题^[3].降低SOFCs工作温度的一种途径是采用比YSZ具有更高导电率的新型固体电解质.已发现掺杂的 LaGaO_3 具有比YSZ高3倍的离子电导率,且在很宽的氧分压范围内保持高电导性^[4].另一途径是将YSZ电解质做成薄膜,理论分析表明,当YSZ厚度小于20 μm 时,其比电阻小于0.15 $\Omega\cdot\text{cm}^2$,工作温度为800 $^{\circ}\text{C}$ 时电池功率密度超过0.35 W/cm^2 .但制备几十微米厚的YSZ膜,国际上大都采用EVD、DC Magnetron溅射及等离子喷涂等非常昂贵的方法^[5~7],同时又不容易放大,因而限制了大规模使用.本研究试图采用一种既廉价又可以规模放大的湿化学方法制备阳极支撑的YSZ薄膜,并组装了中温固体

收稿日期:1999-06-09,修订日期:1999-07-27

* 通讯联系人

基金项目:国家自然科学基金委杰出青年基资助项目

氧化物燃料单电池并考察其性能.

1 实 验

1.1 NiO-YSZ/YSZ 陶瓷阳极基膜制备

1) NiO-YSZ 基膜的制备,起始原料为一定颗粒度分布的 NiO 和 YSZ,其重量比为 56 % NiO、44 % YSZ,另加一定量的粘结剂混合均匀,制备成型并经高温预烧得到 Ni-YSZ 基膜^[8].

2) YSZ 薄膜的制备:将超细 YSZ 粉加入溶剂制备成乳胶液,然后用超声波振荡仪高强度振荡,使之分散均匀,取一定量乳胶液铺展于 NiO-YSZ 基膜表面,自然干燥后将沉积有 YSZ 薄膜的 NiO-YSZ 基膜置于马弗炉,空气气氛中 1400 °C 焙烧 2 h,焙烧过程尽量使基膜与膜收缩保持一致,得到无裂纹和无大量缺陷的 NiO-YSZ 阳极基膜和 YSZ 薄膜二合一.

1.2 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ (简称 LSM) 阴极材料的制备

将起始原料 La_2O_3 、 SrCO_3 和 MnCO_3 按计量比混合后,加入酒精研磨,干燥后在马弗炉中 400 °C 焙烧 2 h,1200 °C 焙烧 18 h,得到黑色粉末,具体步骤详见参考文献[9]. 阴极的制备采用 Screen Printing 方法,取一定量的 LSM 粉末加入适量的粘结剂,溶剂和其它助剂,充分混合均匀,形成浆状物,用 Screen Printing 的方法,将电极浆均匀印刷在清洗干净的 Ni-YSZ/YSZ 板上,形成 1 cm^2 的有效阴极面积. 将印制好的 LSM/YSZ/Ni-YSZ 三合一电极在马弗炉中 400 °C 焙烧 1 h,1300 °C 烧结 2 h. 烧结后 LSM 阴极呈黑色,Ni-YSZ 阳极为淡绿色.

1.3 单电池组装和测试

将制备好的 Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ 三合一结构电极用高温无机粘结剂粘结在外径为 2.0 cm 的 YSZ 管的一端,形成平板式的 SOFC 单电池. 电池的测量采用三电极体系,在阴极、阳极电极上,分别铺有 Au 电流收集网,并由 Au 丝引出到外回路,在 Pt 参比电极上铺有 Pt 电流收集网,并由 Pt 丝引出到外回路. 外回路由可变电阻箱用于调节外负荷和高性能数字万用表(8840 A Multimeter)组成,电池的输出电压由 EG&G 173 和 175 系统测量,交流阻抗由 EG&G 5204 锁相分析仪和 HR-101B 恒电位仪测量,各电化学仪器均连接到 PC-486 个人计算机的接口. 进行阳极极化性能和交流阻抗实验时,阳极暴露于流动的 10 % 氢 + 90 % He,流速为 100 mL/min,阴极则暴露于静止的空气中,中温 SOFC 单电池的结构示意图如图所示:

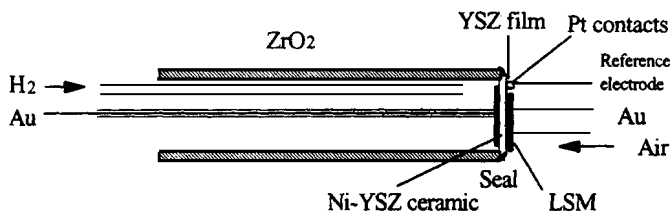


图 1 薄膜型 SOFC 单电池示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the thin-film SOFC single cell

2 结果与讨论

图 2 示出 NiO-YSZ/YSZ 陶瓷基膜形貌及其界面结构的电镜照片,其中 NiO-YSZ 阳极基膜厚度大约为 $500\text{ }\mu\text{m}$,YSZ 薄层为 $8\text{ }\mu\text{m}$,NiO-YSZ/YSZ 界面有一定程度的烧结,互相结合较好.从形貌看,YSZ 薄膜较为致密,呈现分明的晶粒结构.图 3 为阳极还原后的 LSM/YSZ/Ni-YSZ 三合一电极界面结构的电镜照片,其阳极为多孔结构,相同方法制备的阳极基膜还原后,用阿基米德法测定其孔隙率约为 24.7% ,LSM 阴极厚度约为 $20\text{ }\mu\text{m}$,也呈多孔结构,孔隙率估计在 30% 左右.而 YSZ 薄膜厚度() 大约为 $8\text{ }\mu\text{m}$,按理论计算^[2], $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 YSZ 的电导率() 为 0.05 S cm^{-1} (YSZ 厚度为 $100\text{ }\mu\text{m}$, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时实际测定的 YSZ 的电导率为 0.0452 S cm^{-1}),因此 YSZ 电解质薄膜的比电阻(/) 为 $0.016\text{ }\Omega\text{ cm}^2$.

LSM/YSZ/Ni-YSZ 三合一组成的单电池,在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下电池的开路电位(OCV) 为 0.93 V ,低于热力学理论计算值,这很可能与膜不完全致密或高温密封不好而少量漏气有关.图 4 为单电池的功率输出曲线, $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,在中等电流密度下,电池电位随电流密度增加线性下降,电池

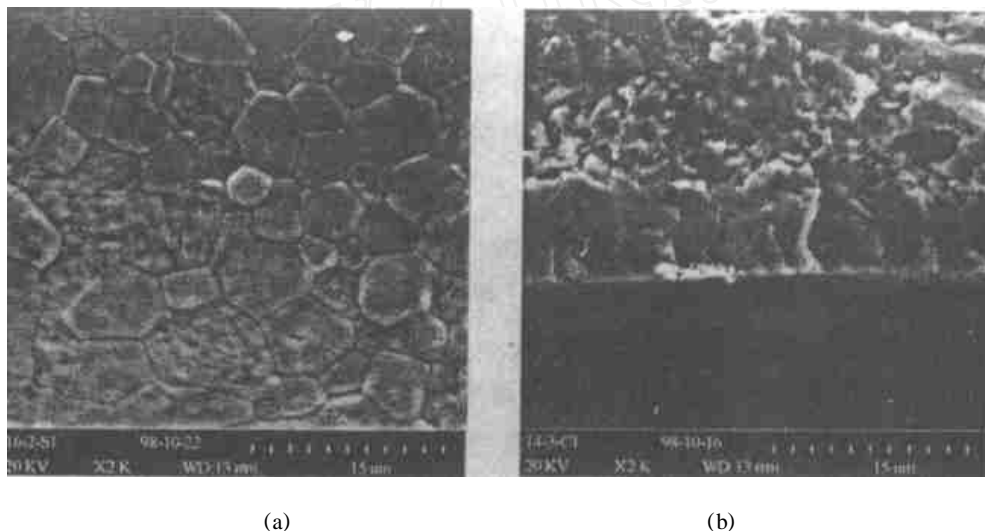


图 2 Ni-YSZ/YSZ 膜-阳极基膜的正面(a)和断面(b)电镜照片

Fig. 2 The top (a) and cross(b) SEM micrographs of the NiO-YSZ/YSZ bilayers.

明显受欧姆电阻的控制;在高电流密度时,电流密度随电位变化偏离线性,稍有受扩散控制的现象,说明气体在电池中扩散受阻.在 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,电池输出功率密度在电流密度为 225 mA/cm^2 时达到最大值 0.098 W/cm^2 . 为了进一步分析影响电池性能的主要因素,用电流中断法对 LSM 阴极和 Ni-YSZ 陶瓷阳极极化性能和交流阻抗特性进行研究(图 5,图 6),结果发现 LSM 阴极极化过电位较小,在 200 mA/cm^2 极化电流下,极化过电位为 100 mV ,然而 Ni-YSZ 阳极在同样电流密度下,极化过电位达到 265 mV . 根据极化过电位测试结果可以得出,电池的 Ni-YSZ 陶瓷阳极具有较大的极化电阻,是影响输出功率密度的主要因素.对固体氧化物燃料电池体系,一般认为电化学活性区处于气体-电极-固体电解质三相界面,要求电极为多孔结构以具备较大的活性三相界面,活性三相界面越大,极化越小,电化学活性越高,因此还需要改善电

极,尤其是阳极的孔道结构,增加单位体积的活性三相界面数目。

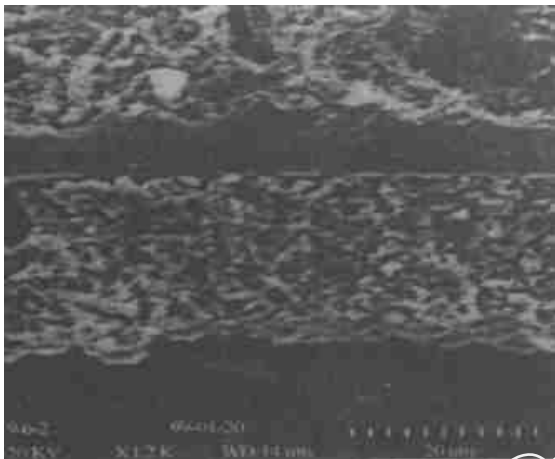


图 3 还原后的 Ni-YSZ/YSZ/LSM 三合一电极的界面结构电镜照片

Fig. 3 SEM micrograph of interface structure of Ni-YSZ/YSZ/LSM cell

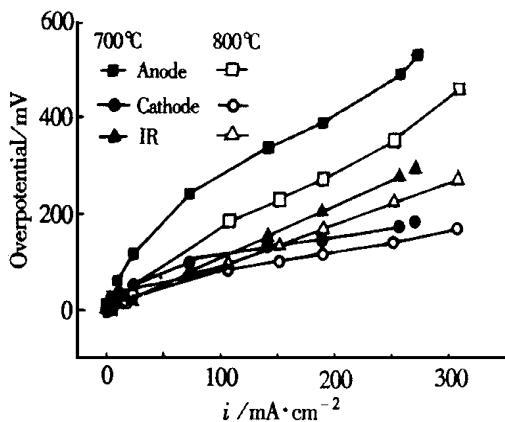


图 5 Air/LSM 阴极和 H₂/Ni-YSZ 阳极在 700 和 800 的稳态极化性能

Fig. 5 Steady state polarization behaviors of LSM and Ni-YSZ electrodes at 700 and 800

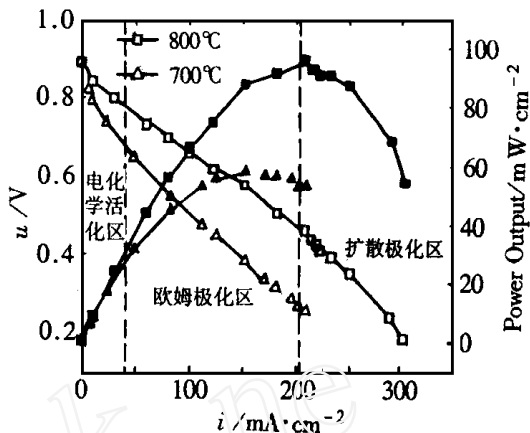


图 4 LSM/YSZ/Ni-YSZ 单电池的工作曲线和功率输出特性(H₂作燃料)

Fig. 4 *I-V* curves and power outputs of LSM/YSZ/Ni-YSZ single cell with H₂ as fuel

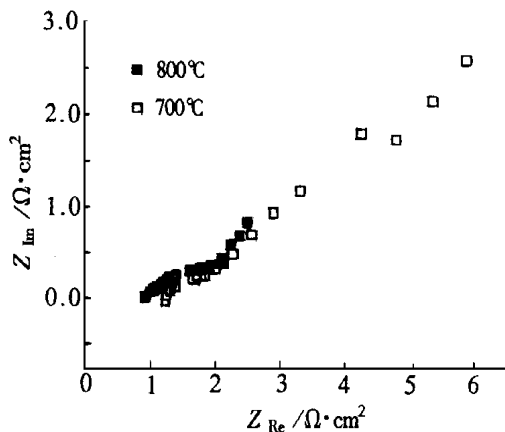


图 6 LSM/YSZ/Ni-YSZ 单电池 700 和 800 时的交流阻抗图谱

Fig. 6 AC impedance spectra of LSM/YSZ/Ni-YSZ single cell at 700 and 800

从交流阻抗图(图 6)高频端截距可以看到,800 时电池的欧姆电阻(包括 YSZ 膜电阻,电极/电解质、电极/集流网的界面接触电阻)为 $0.9 \Omega \cdot \text{cm}^2$,远大于该温度下 YSZ 薄膜电阻值(理论值为 $0.016 \Omega \cdot \text{cm}^2$,测量值为 $0.018 \Omega \cdot \text{cm}^2$).由此可知电池的电极/电解质接触电阻很大,即电极/电解质界面烧结状态不好,造成较大的电阻,影响电池的性能,需要进一步改变烧

结条件,减少接触电阻.

单电池 700 ℃ 时的性能与 800 ℃ 时性能对照见图 4,700 ℃ 电池功率密度,最大输出电流密度明显减小. 阴阳极极化曲线(图 5)表明,700 ℃ 时阳极的极化过电位明显增大,说明阳极在较低温度下,电化学活性明显降低. 而阴极过电位和欧姆电阻(图 5、图 6)稍有增大,因此可以进一步判断阳极电化学活性差是电池输出性能不好的主要原因. 表 1 为 700 ℃ 和 800 ℃ 时电池性能的主要数据. 700 ℃ 时,最大功率密度、最大电流密度明显减小,欧姆电阻变化不大,而其开路电位的极化电阻 R_e 和极化状态下($j = 100 \text{ mA/cm}^2$)的极化电阻 R_{cell} 则显著增大,充分证明电极电化学活性是造成电池输出功率密度低的原因.

表 1 700 ℃ 和 800 ℃ 时 LSM/YSZ/Ni-YSZ 单电池的各种性能数据

Tab. 1 Performance data of LSM/YSZ/Ni-YSZ single cell at 700 ℃ and 800 ℃

工作温度	最大功率密度	最大电流密度	R_{el}	R_e	R_{cell}	d_a/dj	d_c/dj
/	/ mW cm^{-2}	/ mA cm^{-2}	/ $\Omega \text{ cm}^2$	/ $\Omega \text{ cm}^2$	/ $\Omega \text{ cm}^2$	cm^2	cm^2
700	57	210	1.1	5.84	6.94	2.8	0.47
800	98	320	0.9	1.73	2.63	0.44	0.626

注: (1) R_{el} 欧姆电阻, (2) R_e 开路电位电化学电阻, (3) R_{cell} 为电池总电阻, 由线性极化实验获得,

(4) d_a/dj 为 $j = 100 \text{ mA/cm}^2$ 时的值

3 结 论

用廉价的湿化学方法在 NiO-YSZ 陶瓷阳极基膜上制备出厚度为 10μ 左右、基本致密的 YSZ 薄膜. 以 YSZ 薄膜及 LSM 阴极和 Ni-YSZ 阳极组成单电池, 经初步试验表明, 此法制备 YSZ 薄膜可用于中温固体氧化物燃料电池, 800 ℃ 时, 电池最大功率密度接近 0.1 W/cm^2 , 700 ℃ 时为 0.06 W/cm^2 . YSZ 薄膜欧姆降较小, 不是影响电池性能的主要因素. 阳极过电位较大, 严重影响了电池性能.

*大连理工大学刘军参加部分实验工作.

Fabrication and Examination of reduced temperature solid oxide fuel cell using a supported thin YSZ electrolyte substrate

ZHANG Yi-huang, DONG Yong-lei, JIANG Yi*, LU Zhi-gui, YAN Jing-wang

(Dalian Inst. of Chem. Phys., Chinese Acad. of Sci., Dalian 116023, China)

Abstract: By using a cost-effective wet process, dense yttria stabilized zirconia (YSZ) films on Ni-YSZ anode substrates have been prepared successfully. The YSZ film was characterized to be around $10 \mu\text{m}$ in thickness, sufficiently dense, uniform and crack free. A single solid oxide fuel cell

fabricated from the supported YSZ film electrolyte on the anode substrate and a LSM cathode prepared on the YSZ film was tested. The power density reached to 0.1 W/cm^2 at 800°C , showing a reasonable performance. Further analysis on both electrodes shows that the anodic overpotential was much larger than IR drop (including YSZ resistance and contact resistance) and than the cathodic overpotential. The performance of the cell was limited by the anodic overpotential.

Key words: Reduced temperature solid oxide fuel cell, Ytria stabilized zirconia, Film preparation

References:

- [1] 江义,李文钊,王世忠. 高温共同氧化物燃料电池(SOFC)进展[J]:化学进展,1997,9(4):387.
- [2] Minh N Q, Ceramic fuel cell[J]. J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76:563.
- [3] 江义. 固体氧化物燃料电池最新发展动态[J]. 电化学, 1998, 4(4):353.
- [4] Ishihara T, Matduda H, Takita Y. Doped LaGaO_3 perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor[J]. J. Am. Chem. Soc., 1994, 116:3 801.
- [5] Tsai T, Barnett A. Increased solid oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers[J]. Solid State Ionics, 1997, 98:191 ~ 196.
- [6] Lin Y S, L. G. J. de heark, K. J. de vries, Burggaaat A J. A kinetic study of electrochemical vapor deposition of solid oxide electrolyte films on porous substrates[J]. Electrochem. Soc., 1990, 137(12):3960 ~ 3966.
- [7] Honegger K, Batawi E, Sprcher Ch, Diethelm R. Thin film solid oxide fuel cell (SOFC) for intermediate temperature operation (700°C), in the Proc. of 5th Inter. Symposium on SOFC[C], Aachen, Germany, 1997:321 ~ 329.
- [8] 江义,董永来,张义煌,闫景旺,卢自桂. 一种阳极负载型氧化锆固体电解质及其制备[P]. 中国专利, 申请号:99 1 12870.2, 1999 - 03.
- [9] Yi Jiang, ShiZhong Wang et al. Kinetic study of the formation of oxygen vacancy on Lanthanum manganite electrodes[J]. J. Electrochem. Soc., 1998, 145(2):373 ~ 378.