

# 中温固体氧化物燃料电池的 Ag-YSB 复合阴极\*

黄守国 夏长荣 孟广耀

(中国科技大学)

**摘要** 用草酸盐共沉淀法制备了  $Y_{0.25}Bi_{0.75}O_{1.5}$  (YSB), 用 X-ray 衍射方法考察了其成相温度, 用交流阻抗法测试了其电导率. 与 Ag 复合成复合阴极, 研究了烧结温度对复合阴极微结构的影响. 同时以  $Sr_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$  (SDC) 为电解质, 用交流阻抗法研究 YSB 含量对复合阴极界面阻抗的影响. 用草酸盐共沉淀制备的 YSB 粉, 其电导率比 SDC 大得多. Ag-YSB 复合阴极疏松多孔, Ag-YSB 与 SDC 的界面结合良好, 形成了足够多的三相界面, 降低了界面极化电阻. YSB 有一个最佳添加量, 电阻最小, 即电极界面性能最高. YSB 的过量添加损坏 Ag 相的连续性, 降低氧的还原转化速度, 使界面的电阻增大.

**关键词** 无机非金属材料, 燃料电池, 复合阴极, 草酸盐共沉淀法, 交流阻抗, 界面阻抗

分类号 TM911

文章编号 1005-3093(2005)01-0054-05

## Ag-YSB composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells

HUANG Shouguo XIA Changrong\*\* MENG Guangyao

(Department of Materials Science & Engineering, University of Science & Technology of China, Hefei 230026)

\* Supported by National Hi-Tech Research and Development Program of China No.2001AA323090. Manuscript received April 27, 2004; in revised form October 8, 2004.

\*\* To whom correspondence should be addressed, Tel:(0551)3607475,

E-mail: xiacr@ustc.edu.cn

**ABSTRACT** Yttrium stabilized bismuth ( $Y_{0.25}Bi_{0.75}O_{1.5}$ ) (YSB) was synthesized using an oxalate coprecipitation method. YSB powder was fired at 900 °C for 5 h to form the fluorite structure as confirmed by X-ray diffraction. The conductivity was measured to be 0.057 S/cm at 600 °C. Influences of sintering temperature on microstructure of Ag-YSB composites were investigated, and results indicate that lower sintering temperature resulted in high porosity and small particle size. Using SDC electrolyte, the interfacial resistance was found to be smallest for 50% YSB about  $0.64 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at 600 °C and  $0.059 \Omega \cdot \text{cm}^2$  at 700 °C. The performance of Ag-YSB was much better than some perovskite cathodes, such as LSCF-SDC and LSM-SDC.

**KEY WORDS** inorganic non-metallic materials, fuel cells, composite cathode, oxalate coprecipitation method, AC impedance, interfacial resistance

\* 国家八六三计划 2001AA323090 和 973 计划 TG20000640 资助项目.

2004 年 4 月 27 日收到初稿; 2004 年 10 月 8 日收到修改稿

本文联系人: 夏长荣, 教授, 合肥市 230026, 中国科技大学材料科学与工程系

燃料电池,特别是固体氧化物燃料电池(SOFC)具有能量转换效率高、操作方便、对环境友好等优点.传统的以YSZ为电解质的固体氧化物燃料电池工作在高温下,为了避免高温引起的技术难题,必须将其工作温度降低至中温(400~800℃),但是界面(极化)电阻因温度的降低而迅速增大<sup>[1~3]</sup>.SOFC的性能受阴极-电解质界面影响很大,因而发展在中温下具有高电化学性能的阴极材料具有重要的意义.

在中温,传统LSM阴极的氧离子导电能力和表面氧交换能力较低;具有YSZ第二相的复合阴极LSM-YSZ在高温下具有优良的电化学性能.LSM-GDC复合阴极材料的界面极化电阻比LSM-YSZ的低<sup>[4]</sup>.为了提高阴极的性能,必须使用具有更高传导氧离子能力和表面氧交换能力的材料,如含钴钛矿化合物,镱掺杂的钴酸镧(LSC)等<sup>[5,6]</sup>. $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}$ (LSCF)阴极界面极化电阻是LSM的十分之一,加入氧离子导电相的LSCF-GDC复合阴极是LSCF的十分之一<sup>[7]</sup>.镱掺杂的钴酸钆(SSC)比LSC具有更高的电化学催化活性,600℃SSC复合阴极的界面极化电阻为 $0.18\ \Omega\text{cm}^2$ <sup>[8,9]</sup>.但是含碱土金属的钙钛矿结构混合导体中温下空气中使用时,与空气中的 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、水蒸气生成碱土金属的碳酸盐和硫酸盐等<sup>[10~12]</sup>,使此类阴极材料在燃料电池的长期稳定性降低.

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 在730℃以上是稳定的萤石结构的面心立方相,有高的氧离子导电;在730℃以下是四方相和单斜相.单斜相是纯电子导电相,需要用 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 稳定 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的室温面心立方相<sup>[13]</sup>.在中温燃料电池的使用条件下,作为阴极材料的氧化铋基复合材料具有长期稳定性<sup>[14]</sup>.本文研究对象为钇掺杂氧化铋(YSB),以钇掺杂的氧化铈为电解质,研究YSB含量、烧结温度等对这种阴极材料界面阻抗的影响.

## 1 实验方法

### 1.1 YSB 的制备

用草酸盐共沉淀法制备 $\text{Y}_{0.25}\text{Bi}_{0.75}\text{O}_{1.5}$ (YSB)粉.将纯度为98%的 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和纯度为99.9%的 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 溶解在稀硝酸溶液中,然后将其缓慢滴入草酸稀溶液中形成白色沉淀.将沉淀抽滤收集后在80℃烘24h,再分别在600℃和900℃热处理5h.用X射线衍射( $\text{CuK}\alpha$ 靶, $\lambda=0.15418\ \text{nm}$ )分析所得YSB粉体的结构.用固相反应法<sup>[15,16]</sup>制备LSCF和LSM,用共沉淀法<sup>[17]</sup>制备钇掺杂的氧化铈SDC( $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ ).

### 1.2 复合阴极的制备

将 $\text{Ag}_2\text{O}$ 和YSB按Ag:YSB体积比(分别为9:1,8:2,7:3,6:4,5:5,4:6)混和,球磨24h,然后加乙基纤维素和松油醇混和磨匀成浆料,丝网印刷在SDC( $\Phi 15\ \text{mm}$ ,厚0.6mm,1400℃烧结)两侧做成对称电极,在600℃热处理2h.同时用丝网印刷法在SDC上制备LSCF-SDC,LSM-SDC对称电极,SDC的体积分数为50%.

### 1.3 电导率及界面阻抗的测试

用CH604A电化学分析仪测定样品的电导率和界面阻抗,测量时用银膜收集电流,以银丝为导线.用热偶测量样品的温度,温度从500℃升至750℃,间隔为50℃.阻抗谱的频率范围为0.01 Hz~100 kHz,电压10 mV,等达到预定温度稳定30 min后测数据.界面极化电阻的计算公式为 $L = R \cdot A / 2$ ,其中 $L$ 为界面极化电阻, $R$ 为从阻抗谱上读得的数值, $A$ 为单面阴极与电解质的接触面积.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ag-YSB 复合阴极的结构和界面阻抗

从图 1 可见, 干燥粉体为非晶结构, 在 600 °C 热处理 5 h 后, 粉体基本上呈面心立方相结构, 其晶粒尺寸约为 32 nm. 进一步热处理, 晶粒长大, 900 °C 时约为 91 nm.

图 2 表明, YSB 在 600 °C 和 700 °C 的电导率分别是 0.057 S/cm 和 0.19 S/cm, 而 SDC 在 600 °C 和 700 °C 的电导率分别是 0.039 S/cm 和 0.078 S/cm. 可见在相同温度下, YSB 具有较高的离子电导率.

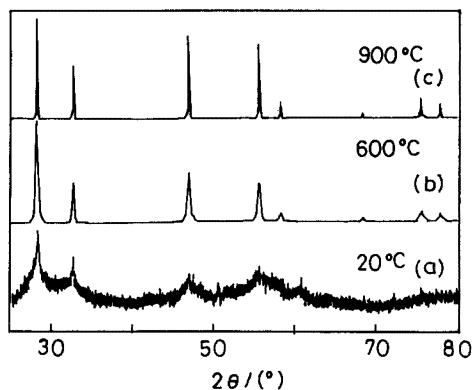


图 1 干燥后粉体 (a) 及 600 °C (b)、900 °C (c) 热处理粉体的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the coprecipitation powder (a) dried; (b) fired at 600 °C, (c) fired at 900 °C

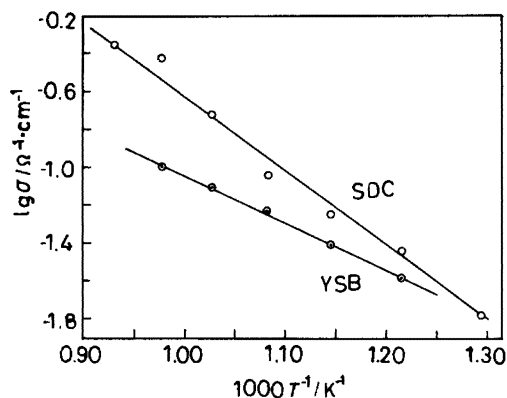


图 2 YSB、SDC 的电导率与温度的关系

Fig.2 Temperature dependence of the electrical conductivity for YSB and SDC

图 3 中电极的组成为 YSB:Ag=5:5, 测试温度 600 °C. 坐标原点到阻抗谱高频与横坐标交点之间的电阻为电解质电阻与导线电阻之和. 阻抗谱高、低频部分与横坐标轴交点之差表示电极的界面极化电阻  $2R_c$ . 由于实验中使用的是对称电极, 所以单个电极与电解质之间的界面极化电阻为  $R_c$ . 完整的半圆交流阻抗谱图表明, 在 600 °C, Ag-YSB 已具有良好的氧离子催化还原和离子扩散.

### 2.2 Ag-YSB 复合阴极的微结构

在 600 °C 和 800 °C 处理后 Ag-YSB 复合阴极的厚度为 15~20 μm. 在 600 °C 烧结 2 h 后, Ag-YSB 与 SDC 的界面结合良好 (图 4). 阴极

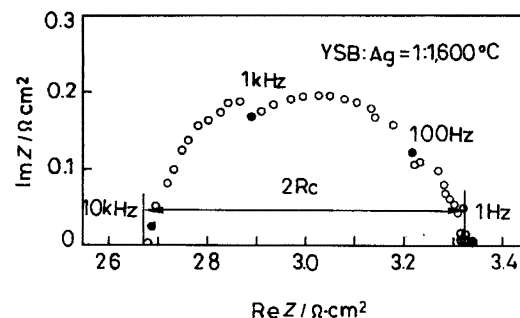


图 3 Ag-YSB 600 °C 的交流阻抗谱图

Fig.3 AC Impedance spectra at 600 °C for Ag-YSB composite cathode on SDC electrolyte

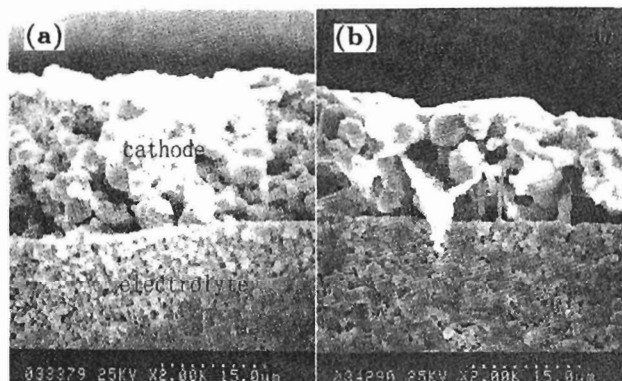


图 4 600 °C 和 800 °C 热处理后的 Ag-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合阴极断面 SEM 照片

Fig.4 SEM photograph of Ag-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> cathodes on SDC electrolytes after sintered at (a) 600 °C, (b) 800 °C

是疏松多孔的, 粒子平均大小为 1~2 μm, 形成了足够多的三相界面, 在三相界面气体反应和转化, 有利于气体的传输、离解和离子的传输, 大大降低了界面极化电阻<sup>[18~20]</sup>. 而在 800 °C 烧结后, 阴极的颗粒长大、粗化, 孔隙率下降.

### 2.3 阴极的组成对界面极化电阻的影响

从图 5 可以看出, 添加 Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 使 Ag-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合电极的阻抗明显下降. Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 有一个最佳添加量, 而当 Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的添加量达到总体积的 50% 时, 电阻达到最小值, 即电极界面性能最高. 其原因是掺入的 Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 具有良好的氧催化活性和离子电导, 能加快氧的离解还原和氧离子传导, 提高三相界的密度. 而三相界的增多有利于氧气的离解、降低电极的电阻. 但是, Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 的添加量进一步提高

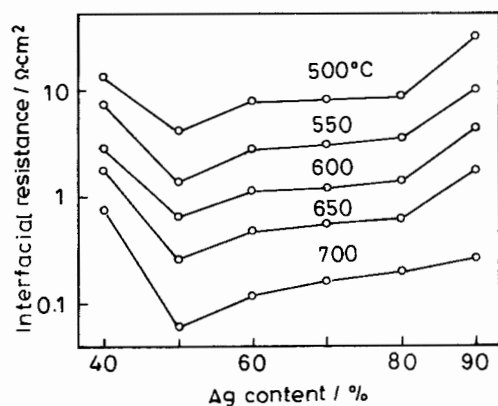


图 5 Ag-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 复合电极界面阻抗与 Ag 体积分数的关系

Fig.5 Interfacial resistances of Ag-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> composite cathodes as a function of the volume fraction of Ag

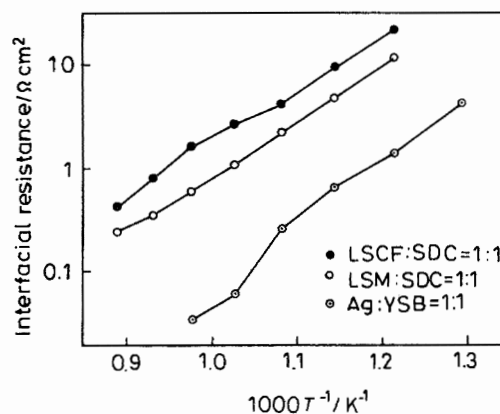


图 6 Ag-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 与其它复合阴极界面极化电阻的比较

Fig.6 Comparison in interfacial resistances of Ag-Y<sub>2</sub>S<sub>3</sub> cathodes with LSCF and LSM cathodes

使 Ag-YSB 复合电极的界面极化电阻增大,可能是 YSB 的过量添加损坏了 Ag 相的连续性,降低了氧的还原转化速度,即不能形成协同效应,导致电子导电性能下降、界面的电阻增大。

图 6 是 50Ag-YSB 和 50LSCF-SDC 及 50LSM-SDC(体积比)复合阴极的界面阻抗对比,可以看出 Ag-YSB 的界面极化电阻比其它的复合阴极小得多。阴极不但要具有良好的电子导电性,还要求具有良好的离子导电性。在其表面和界面发生氧的吸附、扩散,在气体、阴极和电解质组成的三相界面发生氧的离解还原和氧离子的传导。LSM、LSCF 和 Ag 等都具有足够的电子电导率;在电流密度不高时,气体的扩散速度很高;此时阴极的性能主要依赖与氧离子的传输和氧的催化<sup>[21]</sup>。YSB 比 SDC 的离子电导率高得多(图 2),Ag 也具有良好的氧的吸附和催化离解作用<sup>[22]</sup>,因此 Ag-YSB 有较低的界面极化电阻。

### 3 结 论

用草酸盐共沉淀制备的 YSB 粉为立方相,其电导率比 SDC 大得多。Ag-YSB 复合阴极疏松多孔,Ag-YSB 与 SDC 的界面结合良好,形成了足够多的三相界面,大大降低了界面极化电阻。YSB 有一个最佳添加量,电极界面性能最高。YSB 的过量添加损坏 Ag 相的连续性,使界面的电阻增大。

### 参 考 文 献

- 1 B.C.H.Steele, K.M.Hori, S.Uchino, *Solid State Ionics*, **135**, 445(2000)
- 2 C.R.Xia, M.L.Liu, *Advanced Materials*, **14**(7), 521(2002)
- 3 C.R.Xia, F.L.Chen, M.L.Liu, *Electrochemical and Solid State letters*, **4**(5), A52(2001)
- 4 E.P.Murray, S.A.Barnett, *Solid State Ionics*, **143**, 265(2001)
- 5 M.J.Jorgenson, S.Primdahl, C.Bagger, M.Mogensen, *Solid State Ionics*, **139**, 1(2001)
- 6 B.C.H Steele, *Solid State Ionics*, **129**, 95(2000)
- 7 E.P.Murray, M.J.Seaver, S.A.Barnett, *Solid State Ionics*, **148**, 27(2002)
- 8 H.Y.Tu, Y.Takeda, N.Imanishi, O.Yamamoto, *Solid State Ionics*, **100**, 283(1997)
- 9 C.R.Xia, W.Rauch, F.L.Chen, M.L.Liu, *Solid State Ionics*, **149**, 11(2002)
- 10 M.F.Carolan, P.N.Dyer, S.M.Fine, J.M.LaBar, R.M.Thorogood, Process for recovering oxygen from gaseous mixtures containing water or carbon dioxide which process employs barium-containing ion transport membranes, US Patent, 5, 269, 822(1993)
- 11 D.B.Hybbert, Reduction of Sulfur Dioxide on Perovskite Oxides. in: *Properties and Applications of Perovskite-Type Oxides*, edited by L.G.Tejuca, J.L.G.Fierro, Marcel Dekker, New York, 1993, p.325
- 12 B.Gharbage, R.T.Baker, F.M.B.Marques, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 75(1998)
- 13 N.M.Sammes, G.A.Tompsett, H.Nafe, F.Aldinger, *Journal of European Ceramic Society*, **19**, 1801(1999)
- 14 C.R.Xia, Y.L.Zhang, M.L.Liu, *Appl.Phys.Lett.*, **82**, 901(2003)
- 15 Y.Zeng, Y.S.Lin, S.L.Swartz, *Journal of Membrane Science*, **150**, 87(1998)
- 16 Rober J.Bell, Graeme J.Millar, John Drennan, *Solid State Ionics*, **131**, 211(2000)
- 17 S.W.Zha, C.R.Xia, G.Y.Meng, *Journal of Power Sources*, **115**, 44(2003)
- 18 J.Mizusaki, H.Tagawa, K.Tsuneyoshi, A.Sawata, *J.Electrochem.Soc.*, **138**, 1867(1991)
- 19 F.van Heuveln, H.J.M.Bouwmeester, *J.Electrochem Soc.*, **144**, 134(1997)
- 20 A.Mitterdorfer, L.J.Gauckler, *Solid State Ionics*, **111**, 185(1998)
- 21 M.J.Miyayama, T.Nishi, H.Yanagida, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2624(1987)
- 22 Shaorong Wang, Tohru Kato, Masayuki Dokiya, *Solid State Ionics*, **146**, 203(2002)