

2004-08-28

Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells and Analysis of Their Structure and Performance

Nai-tao YANG

Recommended Citation

Nai-tao YANG. Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells and Analysis of Their Structure and Performance[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2004 , 10(3): 340-345.

DOI: 10.61558/2993-074X.1585

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol10/iss3/15>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

共压-共烧结法制备固体氧化物燃料电池 及其结构性能分析

杨乃涛^{*1,2}, 孟波¹, 于如罕¹, 谭小耀¹

(1. 山东理工大学化工学院, 山东 淄博 255000; 2. 石油大学(北京)化工学院, 北京 102249)

摘要: 用共压-共烧结法制备以 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO) 作电解质的中温固体氧化物燃料电池, 其中 CGO 和阴极材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 由溶胶凝胶法合成. 实验表明, 由共压-共烧结法制备的上述材料组装的电池具有致密的电解质层, 且与电极的结合非常紧密, 测得的最大输出功率 0.14 W/cm^2 , 相应的操作温度为 650°C , 电流密度为 307 mA/cm^2 . 该电池的电化学过程为内阻和浓差极化联合控制, 使用造孔剂可改善阳极基底的孔隙结构, 降低浓差极化过电位.

关键词: 固体氧化物燃料电池; CeO_2 ; 共压-共烧结

中图分类号: TM911.4

文献标识码: A

固体氧化物燃料电池 (SOFC) 由于具有能量转换效率高, 无腐蚀, 易实现热、电联供以及对环境污染小等优点而受到研究者的关注. 传统的以 YSZ 作为电解质的 SOFC 需要在近 1000°C 的高温下操作, 因而对电池材料的要求非常苛刻, 制备和操作成本都很高. 如能将操作温度降低到 800°C 以下, 则可使用较便宜的金属连接材料, 从而大大降低生产成本并延长电池使用寿命. 通常, 有两种途径可降低 SOFC 的操作温度: 一是开发在较低温度下仍具有较高离子电导率的电解质材料, 如掺杂的 CeO_2 在 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 温度下具有很高的离子电导率^[1,2]; 另一是改进电池的制备技术, 例如降低电解质层厚度^[3]和优化电极结构^[4]等, 以期既能增加三相界面数又可降低浓差极化过电位.

近年来, 以多孔阳极作基体, 并于其上制成电解质层以及阴极制备的技术路线已成为 SOFC 制备的主流方法. 其主要的优点是: 首先, 阳极的极化过电位较小, 因而, 可采用厚度较厚的阳极以保证强度并提供足够的三相界面; 其次, 利用阳极的支撑可以制成较薄的电解质膜, 减小电池内阻, 从而提高电池性能. 此外, 阳极材料和电解质具有相近的烧结温度, 而阴极材料的烧结温度通常都比前两者的要低很多, 从而, 电池的制作工艺不存在温度调控的困难.

SOFC 制备最关键的技术是陶瓷电解质膜. 至今有关电解质膜的制备方法很多, 诸如化学-电化学气相沉积 (CVD-EVD) 法、电脉沉积法、溅射法、等离子喷涂法、压制法等^[5]. 其中,

收稿日期: 2003-10-01, 修订日期: 2004-01-05

* 通讯联系人, 电话: (86-533) 2786292, E-mail: naitao@tom.com

国家自然科学基金 (20076025) 资助

CVD-EVD 法虽已用于制备比较大型的管式 SOFC^[6],但却需要昂贵的设备且操作复杂.而溅射法、等离子喷涂法等虽可得到很薄的电解质膜,但也需要大型的.其它如压制烧结法^[79],喷射沉积法^[10,11]等也都不很成熟.对比之下,上面提到的阳极基底和阴极的制备则简便得多,如多孔阳极基体大多用压制法制成,而阴极则一般都用浆料印刷或涂层得到^[12,13].

本文应用共压-共烧结法制备了 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 基的阳极负载型中温固体氧化物燃料电池,并着重研究制备方法与电池微观结构的关系,为下一步的研究提供依据.

1 实验部分

1.1 电池粉体材料的制备

1) 溶胶-凝胶法^[14]制备 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO) 电解质和 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) 阴极材料.依照固体氧化物材料中金属离子的化学计量比分别称取相应重量的硝酸盐溶于蒸馏水,加入一定量的甘氨酸作凝胶剂,搅拌使其完全溶解.保温 80 ℃,不断搅拌使多余的水分蒸发,形成透明溶胶,继续加热该溶胶,直至变成凝胶,发生自燃,最终得到蓬松的粉体(按反应物料之不同,分别为 CGO 及 LSCF 产物).再将所得产物于电炉中 800 ℃ 焙烧 4h,而后以 1 ℃/min 的速率降至常温(目的是维持产物中的氧平衡).

2) NiO 粉体用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 热分解制得.

1.2 NiO/CGO/LSCF 电池的制备

1) 阳极-电解质双层结构制备

将 CGO 电解质粉末, NiO 粉末与一定量的造孔剂和粘结剂充分混合,在玛瑙研钵内研磨均匀至干燥,然后称取这一阳极物料约 2 g 放在不锈钢模具中,平整物料表面;再于其上均匀覆盖一层 CGO 电解质(约 0.20.5 g),用油压机于 20 MPa 轴向压力下压制成直径 25 mm,厚 1.01.3 mm 圆片.然后于高温硅钼炉内以给定的升温速率升至 1 400 ℃ 焙烧 4 h,即得到阳极-电解质的双层结构片.

2) 涂敷阴极-制成电池

将球磨后的 LSCF 粉添加 10 %wt 的 CGO 粉末混合研磨均匀后,再与一定量的分散剂和粘结剂一起倾入乙醇中超声分散,制成阴极乳浆.将阴极乳浆均匀地沉积在上述阳极-电解质双层结构片的电解质面上.于室温下自然干燥,缓缓升温至 1 200 ℃,焙烧 4 h,得到直径 21 mm,厚约 1.5 mm 的圆片状电池.

1.3 粉体粒度与电池结构的测试

CGO 粉体经球磨后,以蒸馏水作分散剂,由 Hydro 2000S(A) 粒度分析仪测粒度及粒度分布.制成的电池及其双层结构用 JSM-840A JEO 扫描电镜观察截面及表面微观结构.

1.4 电池 IE 性能测试

以 H_2 作为燃料气,空气为氧化剂测试电池 NiO/CGO/LSCF 的 IE 性能.实验前,先将电池用高温密封胶固定在陶瓷模具中(此前应先清除电池边缘的少量电极材料,以避免短路),两极各垫 Ni 网用以收集电流,经铂线导出,与控温热电偶一起和数据处理系统连接.

实验时,先以 H_2 于 800 ℃ 下对阳极进行还原处理 2 h,待降温至 400 ℃ 后调节空气和氢气

的流量,再逐渐升温,测定电池的 IE 数据. 测定时空气流速保持约 $60 \text{ cm}^3/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 材料微观结构

由溶胶-凝胶法制备的电解质和阴极陶瓷材料大多呈多孔网状结构^[14],易研磨成超细粉末. 图 1 为 CCO 产品经过球磨后的 SEM 照片,可以看出,球磨后的 CCO 粒子不再呈多孔状结构,尺寸都在 100 nm 以下,由于测定时经过了乙醇处理,导致局部团聚. 图 2 示出 CCO 的粒度分布. 显然,球磨后的 CCO 电解质主要是由 60 nm 左右的超细粒子组成.



图 1 球磨处理后的 CCO 粉末 SEM 照片

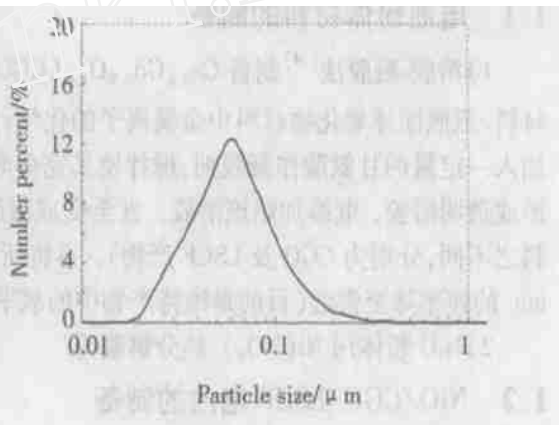


图 2 球磨处理后的 CCO 粒度分布

Fig. 1 SEM graph of the CCO powders after ball-milling treatment

Fig. 2 Particle size distribution of the CCO powders after ball-milling treatment

2.2 电池的微观结构

图 3 为共压-共烧结法制备的 $\text{NiO}/\text{CCO}/\text{LSCF}$ 电池的截面 SEM 照片. 如图,该阳极和阴极与电解质层虽能紧密结合,但结合面不平整,这主要是在压制之前模具内的物料面不完全平整所致. 如于阳极中加入一定量的造孔剂,则如图中所见,其烧结后其孔结构较之未加造孔剂的(如图 3)显然有所改善,而且,相应的电解质层也很致密. 实验同时表明,造孔剂的加入不仅可大大提高阳极的孔隙率(图 5),而且不影响电解质层的烧结致密性.(图略)

图 3 和图 4 同时显示,在电池的 CCO 电解质层中也存在一些孔. 这应是先前粉体颗粒堆积形成的孔隙,经过烧结后留下的遗迹,而非粘结剂或造孔剂造成的,因为即使不加任何添加剂,烧结后也仍然会出现这样的一些孔. 例如, CCO 纯电解质经烧结后,其晶粒之间的结合非常致密,当中形成的孔都是死孔(图略),不会导致气体泄漏. 况且,该电解质颗粒尺寸都在 $1 \mu\text{m}$ 以上,远远大于烧结前的粒度,此表明烧结过程伴随着颗粒增大的现象.

应指出,采用共压-共烧结法制备的燃料电池常常会发生弯曲,这是由于烧结过程中因阳极与电解质收缩率的不同而引起的. 通常都向收缩率较大的阳极一侧弯曲,因而甚难制备出十分平整的电池. 如果试图从减少电解质材料的用量来缩小电解质层的厚度,则在烧结过程中电解质层极易因收缩而产生裂缝. 对此,可利用加入适量的添加剂以改变电极的收缩率(使其尽量接近电解质的收缩率),或许便能有效地消除烧结时出现的弯曲和裂缝等问题.

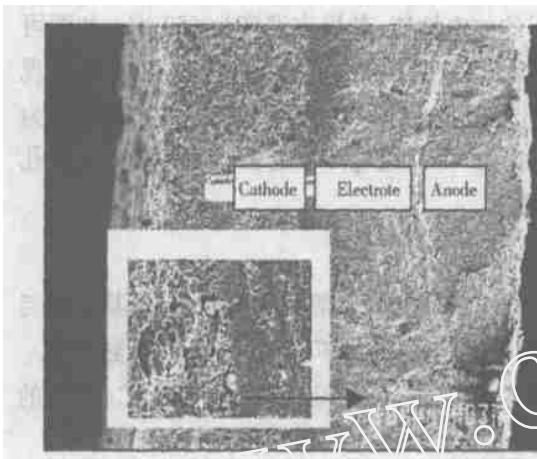


图 3 共压-共烧结制备的 NiO/CGO/LSCF 电池截面 SEM 照片
 Fig. 3 SEM micrograph for the SOFC of CGO used as electrolyte prepared by the co-compressing/co-sintering method



图 4 加入造孔剂后“阳极/CGO 电解质”双层结构的 SEM 照片
 Fig. 4 SEM micrograph for the “anode/CGO” bi-layer assembly after adding pore formers

2.2 电性能测试

图 5 示出上述试验电池于不同操作温度下的放电性能,其中空气和氢气的流速分别控制为 $60 \text{ cm}^3/\text{min}$ 和 $8 \text{ cm}^3/\text{min}$. 如图可见,随着温度的升高,电池的输出功率逐渐增加,但温度到达 700°C 时,电池性能反而明显降低,甚至低于 550°C 时的输出功率. 按图 5 所示,该电池的最佳操作温度当约为 650°C . 由于放电电压随电流的变化在整个电流密度范围内均呈线性关系,这意味着与其相应的电化学反应为内电阻控制,因而,未来研究工作宜应主要集中于降低电池内阻. 对此,有效途径是降低电池组件包括电解质层和电极层的厚度.

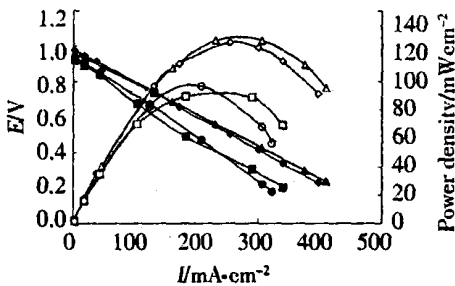


图 5 NiO/CGO/LSCF 电池于不同温度下的电池性能
 Fig. 5 Performances of the NiO/CGO/LSCF at different operating temperatures
 hydrogen velocity: $8 \text{ cm}^3/\text{min}$,
 operating temp. / $^\circ\text{C}$: 550, 600, 650, 700

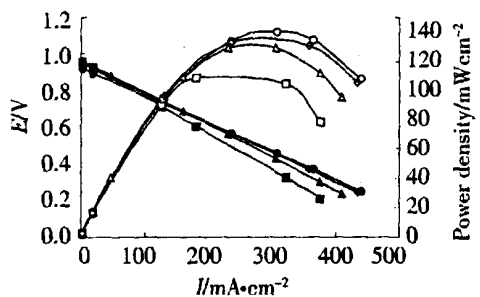


图 6 NiO/CGO/LSCF 于不同氢气流速下的电池性能
 Fig. 6 Performances of the NiO/CGO/LSCF under different hydrogen velocity
 operating temp.: 650°C
 hydrogen velocity/ $\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$: 4, 8, 11, 22

图 6 示出上述试验电池于不同燃料气流速下的放电性能,其操作温度为 650°C . 如图可

见,该电池的输出功率随着氢气流速的增加而提高,这说明相关电化学过程存在浓差极化现象,当氢气流速为 $22 \text{ cm}^3/\text{min}$ 时,电池的最大输出功率达到 $0.14 \text{ W}/\text{cm}^2$,相应的电流密度为 $307 \text{ mA}/\text{cm}^2$,继续增加氢气流速对电池性能影响很小. 可以通过降低电极厚度和增大电极孔隙率来降低电池的浓差极化,提高电池的放电性能.

3 结 论

1) 采用共压 - 共烧结法制得以 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ 作电解质的固体氧化物燃料电池,其电极与电解质层结合紧密;添加一定量的造孔剂可改善阳极的孔结构,且不影响电解质层的致密性.

2) 该电池电化学过程为电池内阻和浓差极化联合控制,最佳操作温度为 650 ,最大的输出功率可达 $0.14 \text{ W}/\text{cm}^2$,相应的电流密度 $307 \text{ mA}/\text{cm}^2$.

Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells and Analysis of Their Structure and Performance

YANG Nai-tao^{*1,2}, MENG Bo¹, YU Ru-jun¹, TAN Xiao-yao¹

(1. College of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China,

2. College of Chemical engineering, Petrol University, Beijing 102249, China)

Abstract: An intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) was fabricated by co-compressing-sintering methods, and the electrolyte of $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (CGO) and cathode materials of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$ (LSCF) were prepared by sol-gel method. The effect of preparation methods on the microstructure of the prepared fuel cells was analyzed by SEM. It shows that the cells prepared by the co-compressing/co-sintering method possess a dense electrolyte layer and a compact interface between electrolyte and anode but a curved configuration, while those prepared by the colloidal technique have a flat configuration but the electrolyte layer is not dense enough. The maximum output power density of the cell prepared by co-compressing/co-sintering method attains up to $0.14 \text{ W}/\text{cm}^2$ at 650 with the corresponding electrical current density of $307 \text{ mA}/\text{cm}^2$. The electrically chemical process of the cell operation is controlled by both the internal ohmic resistance and the concentration polarization.

Key words: Solid oxide fuel cell, CeO_2 Co-repressing, Co-sintering

References :

- [1] Steele B C H. Materials for IF-SOFC stacks , 35 years R&D: the inevitability of gradualness ? [J]. Solid State Ionics , 2000 ,134: 320.
- [2] Tsogal A , Gupta A , Naoumidis A , et al. Gadolinia doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology [J]. Acta mater. , 2000 ,48: 4 7094 714.
- [3] McEvoy A J. Thin SOFC electrolytes and their interfaces A near-term research strategy [J]. Solid State Ionics , 2000 ,132:159165.
- [4] Dusastre V , Kilner J A. Optimisation of composite cathodes for intermediate temperature SOFC applications [J]. Solid State Ionics , 1999 ,126: 163174.
- [5] Jing Xiaoyan , Li Rumin , Zhang Milin. The progress of preparation of solid state electrolyte membrane for SOFC [J]. Applied Science and technology , 2000 ,27(2) :1921.
- [6] Osamu Yamamoto. Solid oxide fuel cells: fundamental aspects and prospects [J]. Electrochimica Acta , 2000 , 45: 2 4232 435.
- [7] Zhu Bin , Liu Xiangrong , Zhou Peng ,et al. Innovative solid carbonate-ceria composite electrolyte fuel cells [J]. Electrochemistry Communications , 2001 , 3: 566571.
- [8] Xia Changrong , Liu Meilin. Low-temperature SOFCs based on $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$ fabricated by dry pressing [J]. Solid State Ionics , 2001 , 144 : 249255.
- [9] Xia Changrong , William Rauch , Chen Fanglin ,et al. $Sr_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ cathodes for low-temperature SOFCs [J]. Solid State Ionics , 2002 , 149 : 11 19.
- [10] Charpentier P , Fragnaud P , Schleich D M ,et al. Preparation of thin film SOFCs working at reduced temperature [J]. Solid State Ionics , 2000 , 135: 373380.
- [11] Chung Brandon W , Pham Ai-Quoc , Jeffery J , et al. Influence of electrode configuration on the performance of electrode-supported solid oxide fuel cells [J]. Journal of The Electrochemical Society , 2002 , 149 (3) : A325A330.
- [12] Stephanie J A Livermore , John W Cotton , Mark Ormerod R. Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria gadolinia-based SOFCs [J]. Journal of Power Sources , 2000 , 86: 411416.
- [13] Koh Joon Ho , Yoo Young-Sung , Park Jir-Woo , et al. Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel [J]. Solid State Ionics , 2002 , 149 : 157 166.
- [14] Liu Shaomin , Tan Xiaoyao , Li K , et al. Synthesis of strontium cerates based perovskite ceramics via water-soluble complex precursor routes [J]. Ceramics International , 2002 , 28: 327335.