文章编号: 1000-324X(2016)07-0756-05 **DOI:** 10.15541/iim20150617

LSM 溶胶浸渍 LSCF-GDC 三相复合阴极制备及性能研究

罗凌虹,林囿辰,石纪军,程 亮,吴也凡,孙良良 (景德镇陶瓷大学、景德镇 333403)

摘要:高性能阴极是提高 SOFC 电池性能的关键因素。为了提高阴极电化学性能和降低阴极极化阻抗,本实验将 Pechini 法制备的 LSM(La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃)溶胶浸渍到 LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.6})-GDC(10GDC)多孔阴极中、构成 LSM-LSCF-GDC 三相复合阴极。为了提高浸渍效率, 研究了不同 pH 下 LSM 浸渍液的浸渍情况, 研究发现: LSM 浸渍液的 pH 是影响浸渍效果和浸渍量的直接因素。当 LSM 浸渍液为弱碱性时,络合物胶体粒子带负电,而 LSCF-GDC 的孔洞内壁带大量的负电,这样使得两者间的主要作用力为排斥力,有利于 LSM 胶体粒子进入阴极的 孔洞内部。当 LSM 浸渍液 pH 为 8.0 时, 生成的 LSM 纳米颗粒能较均匀地分布在阴极骨架内壁, 随着浸渍次数的 增加, 阴极的极化阻抗先减后增, 浸渍 3 次的复合阴极具有最低极化阻抗 0.16 Ω·cm²(700℃空气中)。在 700℃下、以 H₂+3% H₂O 为燃料、空气为氧化气体,浸渍与未浸渍的电池的最大功率密度分别为 0.645 W/cm² 和 0.503 W/cm²。

关 键 词:溶胶浸渍法;固体氧化物燃料电池;三相复合阴极;pH

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Preparation and Properties of Three-phase Composite Cathode of **LSCF-GDC Dipped LSM Sol**

LUO Ling-Hong, LIN You-Cheng, SHI Ji-Jun, CHENG Liang, WU Ye-Fan, SUN Liang-Liang (Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, China)

Abstract: The cathode with high performance is a key factor to improve the electrochemical properties of SOFC. In order to increase the electrochemical properties and reduce the polarization impedance of the cathode, LSCF $(La_0 {}_6Sr_0 {}_4Co_0 {}_2Fe_0 {}_8O_{3-\delta})$ -GDC(10GDC) porous cathode was dipped by the LSM($La_0 {}_85Sr_0 {}_{15}MnO_3$) sol which was prepared via Pechini method, and then the LSM-LSCF-GDC three-phase composite cathode was constituted after calcinations. To improve the efficiency of impregnation, LSM sol with different pH was used to impregnate. The pH of LSM sol was the most important factor which affected impregnated effect and amount of impregnation. The complex colloid particles was negatively charged when LSM sol appeared weak alkaline. Meanwhile, a large number of negative charges was existing on LSCF-GDC hole inner wall, indicaing the repelling force was the main force between the colloid particles and hole wall, helpful to the LSM colloid particles impregnate into the inside hole of the cathode. The results showed that the generated LSM nano particles could be evenly distributed on the inner wall of the cathode skeleton when the pH of LSM sol was equal to 8.0. Cathode polarization impedance increased firstly and then reduced with the increase of impregnation times. The composite cathode impregnated in LSM sol for 3 times attained the minimum polarization impedance of $0.16 \ \Omega \cdot \text{cm}^2$ (700°C in the air). The maximum

收稿日期: 2015-12-07; 收到修改稿日期: 2016-02-27

基金项目: 国家自然科学基金(51262010, 51162014); 江西省主要学科学术和技术带头人培养计划项目

National Natural Science Foundation of China (51262010, 51162014); Training Program of Academic and Technical

Leaders in Jiangxi Province

作者简介: 罗凌虹(1966-), 女, 教授. E-mail: luolinghong@tsinghua.org.cn

power densities of impregnated and un-impregnated cells were 0.645 W/cm^2 and 0.503 W/cm^2 , respectively, at the working temperature of 700°C , using $3\% \text{ H}_2\text{+H}_2\text{O}$ as fuel and air as oxidizing gas.

Key words: sol impregnated method; solid oxide fuel cell; three-phase composite cathode; pH

固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种新型、环保 和高效的能源转换技术^[1], SOFC的中低温化是该技 术的发展趋势之一。SOFC单电池的损耗主要由阴极 的极化引起, 因此制备高性能的阴极有助于SOFC 的中低温化[2]。研究表明:采用浸渍法制备的复合 阴极材料一般具有良好的显微结构, 阴极材料以纳 米颗粒的形式粘附在阴极骨架表面, 可以有效提高 反应活性区的数量,并延长反应三相界面的长度, 降低阴极的极化阻抗[3-7]。人们通常采用离子浸渍法 浸渍[8-10], 即将所需浸渍的材料以离子形式浸渍到 阴极中, 该方法存在两个不足: 每次浸渍的量少, 增加了浸渍次数和浸渍周期, 且难以浸渍到阴极的 细小孔洞深处, 引起浸渍颗粒分布不均匀; 多离子 浸渍时, 不同离子通过浓度扩散或抽真空进入微孔 中,难以保证浸渍的多离子化合物是按照化学计量 配比, 从而影响阴极的性能。络合物浸渍法可以克 服以上不足, 最近也有研究采用络合物浸渍法制备 高性能阴极[11-12], 但未见对该工艺及其相关机理的 报道。

较LSM, LSCF是一种新型的阴极材料, 双掺的钙钛矿结构, 不仅具有较高的电子导率, 而且还具有一定的离子导电率。较LSM-GDC阴极, LSCF-GDC具有更多的三相位点(TPB), 极化阻抗更低^[13]。为了进一步提高LSCF-GDC阴极的电化学性能和稳定性^[14], 本工作通过LSM前驱体浸渍LSCF-GDC制备三相复合阴极, 对比了这两种阴极的电化学性能。采用Pechini法制备LSM络合物前驱体, 通过调节pH将LSM水溶胶粒子浸渍到LSCF-GDC阴极骨架中, 讨论了pH、浸渍次数等因素对浸渍效果及阴极性能的影响。

1 实验方法

1.1 实验原材料

实验所用原料为钆掺杂氧化铈 GDC(10GDC, D_{50} =0.5 μm)和阴极粉体 LSCF(La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}, D_{50} =0.76 μm),由宁波索福人能源技术有限公司提供;硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)、硝酸锶(Sr(NO₃)₂)、硝酸锰(Mn(NO₃)₂·9H₂O)、氨水(NH₄OH)均购自国药集团化学试剂有限公司,皆为分析纯;松油醇

 $(C_{10}H_{18}O)$ 、无水乙醇 (CH_3CH_2OH) 购自上海久亿化学试剂有限公司,均为分析纯; 柠檬酸 $(C_6H_8O_7\cdot H_2O,$ 分析纯)、乙基纤维素 $([C_6H_7O_2(OC_2H_5)_3]_n$, 化学纯)购自天津市恒兴化学试剂有限公司; 蒸馏水 (H_2O) 自制; 阴极造孔剂为单分散的聚甲基丙烯酸酯PMMA颗粒 $(D_{50}=5.0\mu m)$; $\phi 10 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 致密电解质 GDC 为实验室自制; GDC+NiO|GDC 为实验室采用流延法和共烧法制备的半电池(多孔阳极厚度为 600 μm , 致密电解质厚度为 20 μm)。

1.2 浸渍液和 LSCF-GDC 阴极浆料制备

用蒸馏水溶解镧、锶、锰的硝酸盐,并加入一定量溶解的柠檬酸作为络合剂,在 80℃水浴中充分混合 4 h 获得的浸渍液为 LSM 溶胶(具有丁达尔现象)。选择浸渍液浓度为 0.3 mol/L,采用稀浓度氨水调节 LSM 溶胶的 pH,分别配制 pH 为 6.0、7.0、8.0的 LSM 浸渍液,置于滴瓶内。实验还发现,如果 LSM 水性溶胶的 pH 被调节到 9.0 或大于 9.0 时, LSM 溶胶开始产生沉淀,沉淀物经检测为金属氢氧化物。为了避免溶胶中产生金属氧化物沉淀,实验确定 LSM 溶胶的最高 pH 为 8.0。

阴极采用 GDC:LSCF=3:1 为主要原料, 外加一定量松油醇为溶剂, 乙醇溶解的乙基纤维素为粘结剂, PMMA 为造孔剂, 混合球磨一段时间制得粘稠且有流动性的阴极浆料。

1.3 阴极对称电池和单电池的制备

采用丝网印刷法分别在 GDC 电解质和半电池 上印刷对称阴极和阴极,烘干后在 1080℃烧制 3 h 获得阴极对称电池和单电池,将浸渍液 LSM 溶胶 用针管滴在阴极表面,经过真空处理,使浸渍液充 分渗透,浸渍后烘干并在 800℃焙烧 2 h,多次反复 浸渍直至完成,获得浸渍后的阴极对称电池(LSM-GDC-LSCF)和 SOFC 单电池 (GDC+NiO|GDC|LSM-GDC-LSCF)。

1.4 样品表征

采用上海海康电子仪器厂 JA203N 型电子天平对阴极浸渍增重进行称量;采用德国 BRUKER/AXS公司 D8-Advance型 X射线衍射仪对浸渍阴极进行物相分析;采用日本电子公司场 JSM-6700F型发射扫描电子显微镜观察浸渍前后阴极表面微观形貌;采用上海辰华仪器有限公司 CHI604C型电化学

工作站对阴极的电化学和电池性能进行表征。

2 结果与讨论

2.1 浸渍前 LSCF-GDC 多孔阴极骨架的表征

实验使用机械混合法制备 LSCF-GDC 多孔阴极 骨架,通过背散射 SEM 照片来评价 LSCF-GDC 复合阴极中两相的分布均匀性,从图 1 中可以看出灰白色和白色颗粒(即 LSCF 和 GDC)分布均匀,由于 LSCF 的平均原子序数大于 GDC 的平均原子序数,故在背散射 SEM 照片中颜色要暗一些。LSCF 和 GDC 晶粒尺寸也比较相配(大小相差不大),有利于增加反应三相界面的数量,延长三相界面长度,提高阴极的催化效率;亚微米级大小的孔洞也较均匀地分布在 LSCF和 GDC 混合晶粒中,有利于氧气在阴极骨架中的传输,降低阴极的浓差极化;颗粒间结合较为致密,有利于颗粒间电子和离子的传导,颗粒间界面电阻降低,阴极材料导电性能提高。

2.2 LSM 溶胶 pH 对浸渍效果的影响

SOFC 阴极的孔洞比较细小,通常在亚微米到几微米的尺度,因此阴极中含有大量的表面原子。阴极材料是一种氧化物无机物,在空气中,其表面的悬键容易吸附空气中的水分子,而水分子中的氢离子容易解离,使得阴极孔洞表面具有一定的负电性,因此离子浸渍到阴极孔洞中会受到孔洞表面所带电荷的影响。如果浸渍的离子或胶粒带负电,则由于静电排斥作用(该作用力是一种带电胶体粒子与孔壁电荷的库仑作用力),使得浸渍物容易进入微孔洞的内部,明显提高浸渍量,缩短浸渍周期且提高浸渍的均匀性。

研究不同 pH 浸渍液在阴极骨架中的浸渍效果, 并采用 SEM 对浸渍效果进行表征, 结果如图 2 所示。

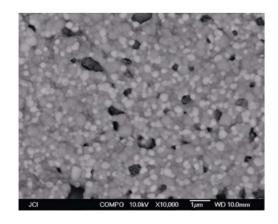


图 1 LSCF-GDC 复合阴极表面背散射 SEM 照片 Fig. 1 Back scattering SEM image of the surface of LSCF-GDC composite cathode

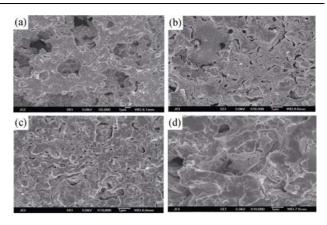


图 2 LSCF-GDC 阴极浸渍 LSM 前后和不同 pH 浸渍试样的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images for the different pH value on the impregnation of LSM to LSCF-GDC cathode

(a) Porous skeleton of LSCF-GDC cathode; sample dipped by LSM sol with pH of (b) 6.0, (c) 7.0 and (d) 8.0

图 2(a)是浸渍 LSM 前多孔 LSCF-GDC 阴极的 SEM 照片。LSM 浸渍液为弱酸性(pH=6.0)时,浸渍颗粒形成的网状物完全封住了阴极表面的孔洞,且孔洞内部没有颗粒状物质,浸渍效果极差,如图 2(b)所示。LSM 浸渍液为中性(pH=7.0)时,LSM 颗粒可以通过表面的 1~3 µm 的大孔洞,但却堵塞在小于 1 µm 的孔口,浸渍效果不佳,LSM 浸渍孔洞内部没有颗粒状物质,浸渍效果较差,如图 2(c)所示。LSM 浸渍液为弱碱性(pH=8.0)时,阴极骨架的内壁上较均匀地附着了灰白色的 LSM 颗粒,浸渍效果较好,如图 2(d)所示。因此 LSM 溶胶的 pH 很大程度上影响了溶胶颗粒表面的带电情况,从而影响浸渍液浸渍效果。

2.3 LSM 溶胶浸渍 LSCF-GDC 后三相阴极的相分析

浸渍 LSM 溶胶的 LSCF-GDC 阴极经过 800℃ 焙烧 2 h 后获得的 LSM-LSCF-GDC 三相阴极的 XRD 图谱如图 3 所示,从图中可以看出,阴极存在三种相,即 La_{0.85}Sr_{0.15}MnO₃、La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃₋₆和 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95},它们分别具有单斜结构、立方结构和萤石结构。

2.4 浸渍次数与浸渍量的关系

选取未浸渍的 GDC 陶瓷片 5 片,分别称重取平均值记为 W_0 ;两侧各涂刷三次 LSCF-GDC (LSCF:GDC=3:1)的阴极浆料,1080℃焙烧后再分别称重,取平均值记为 W_1 ;分别浸渍 0.3 mol/L 的 LSM 溶胶 0~7 次后,800℃焙烧获得了不同浸渍次数的对称电池,分别称重取平均记为 W_2 。此时各浸渍次数的浸渍量=(W_2 - W_1)/(W_1 - W_0)。经试验获得浸渍次数与浸渍量的关系见图 4 所示,经过 1~4 次浸渍

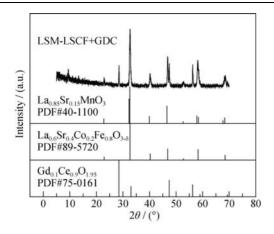


图 3 LSM-LSCF-GDC 三相阴极的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of LSM-LSCF+GDC three-phase composite cathode

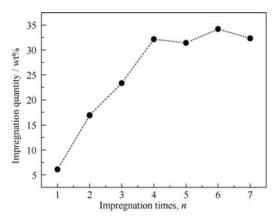


图 4 浸渍次数与浸渍量的关系

Fig. 4 Relationship between impregnation times and infiltrated quantity

的阴极浸渍量不断增加, 经过 4 次浸渍达到最高浸渍量 32.5wt%, 而经过 4~7 次浸渍的阴极浸渍量都在 31wt%~33wt%范围内变化, 说明第 5~7 次浸渍过程的阴极浸渍效果不明显。

2.5 浸渍次数对浸渍效果的影响

根据浸渍量随浸渍次数的变化,实验对浸渍1~4次的对称电池阴极部分做了 SEM 扫描分析。由图 5 可以看出,0.3 mol/L LSM 溶胶浸渍一次的阴极骨架中,浸渍颗粒多分布在较深的阴极骨架壁面上,有些比较凸起的阴极骨架壁上几乎没有浸渍颗粒的附着。经过二次浸渍后,颗粒能附着在阴极骨架的凸起部分,浸渍颗粒数量明显增多,且浸渍颗粒有垂直与骨架表面生长的趋势。从三次浸渍的阴极SEM 照片可以看出,浸渍颗粒不仅附着在阴极内壁,阴极孔口也开始有浸渍颗粒形成的网状物。而经过四次浸渍,浸渍颗粒已经封住整个阴极孔洞,从坍塌部分还可以看出,原来封住孔口的网状层坍塌后倒在阴极表面附着的 LSM 网状层上。由 1~4 次的

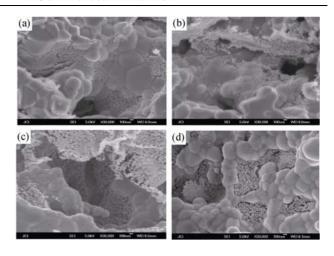


图 5 不同浸渍次数的阴极 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of cathode with different infiltrated times Infiltration of (a) once, (b) twice, (c) three times, and (d) four times

浸渍效果可知,浸渍颗粒不是填满了整个阴极骨架的孔洞,而是先附着在较深的凹面内壁,然后附着在凸起的内壁,当孔洞由于浸渍颗粒的空间占据而变窄时,浸渍颗粒开始形成封住孔洞的网络结构,接下来的浸渍进行网络结构的补充,待网络结构完整了,浸渍液就无法渗透到阴极骨架。因此经过浸渍4次以上的阴极浸渍量无明显变化,浸渍量已经达到最大。

2.6 浸渍量对阴极性能的影响

实验以 0.3 mol/L 的 LSM 水溶胶为浸渍液,以 LSCF:GDC 为 3:1 的复合阴极作为阴极骨架,经过 1~6 次浸渍和未浸渍的阴极对称电池交流阻抗图谱如图 6 所示。在 700℃下测试,浸渍了 1~6 次的阴极的极化阻抗分别为 0.36、0.27、0.16、0.49、0.66 以及 0.7 Ω·cm²。而同批测试的未浸渍阴极骨架极化阻抗为 0.37 Ω·cm²。由实验数据可知,浸渍后阴极的极

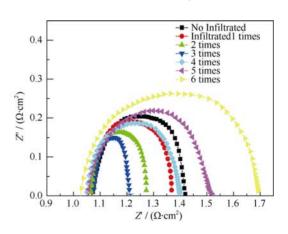


图 6 不同浸渍次数的阴极极化阻抗

Fig. 6 Polarization impedance of cathode with different infiltrated times

化阻抗呈先降低再上升的趋势,其中浸渍 3 次的阴极极化阻抗达到最小值 0.16 Ω·cm²。一定量的 LSM 所浸渍的 LSCF-GDC 的阴极阻抗比未浸渍的要低,是因为纳米 LSM 增强了 LSCF 的电化学活性,但过多的浸渍量会在一定程度上覆盖 LSCF-GDC 阴极的孔洞,使得氧气的传输受到阻碍,阴极的浓差极化增大,反而降低了 LSCF 的电化学活性。

2.7 浸渍前后单电池电性能的比较

图 7 为浸渍 LSM 与未浸渍的 LSCF-GDC 复合 阴极的单电池 *I-V、I-P* 曲线图,由图可以看出 700℃ 下测试,浸渍与未浸渍的单电池的最大功率密度分别为 0.645 和 0.503 W/cm², 对应的开路电压都在 1.0 V左右。浸渍后的阴极骨架表面附着有较多纳米 LSM 颗粒,此结构大大增加了阴极的比表面积;大量 LSM 颗粒形成多孔的网状结构附着在骨架内壁,高电子电导的 LSM 形成的网状结构一定程度上起到收集电子的作用;网状结构与复合阴极骨架结合形成若干个有效的反应三相界面,大大提高了阴极的催化效率。因此浸渍后阴极比浸渍前阴极具有更高的功率密度。

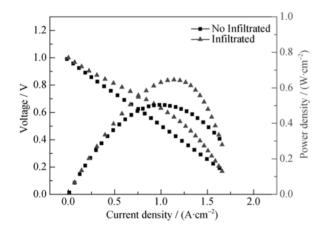


图 7 浸渍前后电池的 *I-V* 和 *I-P* 曲线 Fig. 7 *I-V* and *I-P* curves of fuel cell with and without infiltration

3 结论

本研究采用溶胶浸渍法制备了 LSM-LSCF-GDC 三相复合阴极。

- 1) 弱碱性(pH=8.0)条件下浸渍的 LSM 颗粒形成的网络结构较均匀地附着在阴极骨架壁上,浸渍效果良好,有利于电子的传导。而中性和弱酸性条件下浸渍的 LSM 颗粒都以网状结构封在阴极孔口处,没有充分浸渍到阴极骨架壁上。
 - 2) 浸渍 1~4 次, 浸渍量呈现上升趋势, 当浸渍

为 $5\sim6$ 次时,浸渍量变化不大,说明浸渍 4 次时达到一种浸渍的饱和状态。且最高浸渍量为 $31wt\%\sim33wt\%$ 。

3)随着浸渍次数的增加,阴极的极化阻抗先降低再上升,浸渍 3次,阴极具有最低极化阻抗 $0.16 \Omega \cdot \text{cm}^2 (700 \text{ $\subseteq \text{cm}^2$})$ 。在 $700 \text{ $\subsete \text{T}}$ 测试,以 H_2+ 3% H_2O 为燃料、空气为氧化气体,浸渍与未浸渍的单电池的最大功率密度分别为 0.645 和 0.503 W/cm²。

参考文献:

- [1] MINH N Q. Ceramic fuel-cells. J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76: 563-588
- [2] WACHSMAN E D, LEE K T. Lowering the temperature of solid oxide fuel cells. *Science*, 2011, 334: 935–939.
- [3] DING D, LI X, LAI S Y, et al. Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration. Energy & Environmental Science, 2014, 7: 552–575.
- [4] HøJBERG J, SøGAARD M. Impregnation of LSM based cathodes for solid oxide fuel cells. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2011, 14: B77–B79.
- [5] JIANG Z, LEI Z, DING B, et al. Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La, Sr)MnO₃ nanoparticles into yttria-stabillized bismuth oxide backbones. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 8322–8330.
- [6] KIEBACH R, KNöFEL C, BOZZA F, et al. Infiltration of ionicelectronic- and mixed-conducting nano particles into La_{0.75}Sr_{0.25}MnO₃-Y_{0.16}Zr_{0.84}O₂ cathodes-a comparative study of performance enhancement and stability at different temperature. *Journal of Pow*der Sources, 2013, 228: 170–177.
- [7] CHEN K, AI N, JIANG S P. Performance and structural stability of Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9} infiltrated La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ nano-structured oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 10349–10358.
- [8] JIANG S P. A review of wet impregnationd-An alternative method for the fabrication of high performance and nanostructured electrodes of solid oxide fuel cells. *Mater. Sci. Eng. A*, 2006, 418: 199–210.
- [9] VOHS J M, GORTE R J. High-performance SOFC cathodes prepared by infiltration. Adv. Mater., 2009, 21: 943–956.
- [10] JIANG S P. Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: advances and challenges. *Int. J. Hy*drogen Energy, 2012, 37: 449–470.
- [11] WANG A, PU J, YAN D, *et al.* Promoted electrochemical performance of intermediate temperature solid oxide fuel cells with Pd_{0.95}Mn_{0.05}O-infiltrated (La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3-δ}Y_{0.16}Zr_{0.84}O₂ composite cathodes. *Journal of Power Sources*, 2016, **303:** 37–141.
- [12] THEODORE E. B, JASON D N. Precursor solution additives improve desiccated La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3.x} infiltrated solid oxide fuel cell cathode performance. *Journal of Power Sources*, 2016, 301: 287–298
- [13] ZHAO E Q, JIA Z, ZHAO L. One dimensional La_{0.8}Sr_{0.2} Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3.5}/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9} nano composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Power Sources*, 2012, **219**: 133–139.
- [14] LU K, SHEN F. Long term behaviors of $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ and $La_{0.6}Sr_{0.4}-Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ as cathodes for solid oxide fuel cells. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2014, **39(15):** 7963–7971.