

火焰法与喷雾干燥法共合成固体氧化物燃料电池阴极

 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 的

微观结构与性能分析

王天齐¹, 相龙凯², 高展², 张毅然¹, 倪娜², 屠恒勇², 朱磊², 黄震^{1,2}

(1. 上海交通大学国家电投智慧能源创新学院, 上海 200240;

2. 上海交通大学机械与动力工程学院, 上海 200240)

摘 要: 实现阴极结构的纳米化以提升电极三相界面长度, 是提升固体氧化物燃料电池(SOFC)性能的有效途径。基于火焰喷雾热解法和喷雾干燥法, 分别一步法合成纳米级和亚微米级的 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ 复相材料。将 2 种粒径范围材料按照不同质量比混合, 制成氧化钇部分稳定氧化锆电解质支撑的固体氧化物燃料电池的阴极, 并系统分析电池性能与结构特征。结果表明, 喷雾干燥合成材料与火焰喷雾热解合成材料的质量比为 70:30 时, SOFC 电化学性能最优, 850 °C 时最大功率密度为 0.47 W/cm², 面电阻为 0.62 $\Omega\cdot\text{cm}^2$, 相应的欧姆阻抗和极化阻抗为 0.36 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 和 0.26 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。实验证明, 混合不同粒径颗粒制成的 SOFC 阴极, 可有效构建电子-离子导通网络, 并形成更多的三相界面和反应活性位点, 从而获得较好的电化学性能。本研究为固体氧化物燃料电池阴极材料微观结构和性能优化提供了新的思路。

关键词: 固体氧化物燃料电池; 火焰喷雾热解法; 喷雾干燥法; 阴极; 弛豫时间分布法

中图分类号: TM911.4; TB33 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)06-1810-10

网络出版时间: 2024-05-09



全球变暖已成为一个严峻挑战, 其中化石能源燃烧产生的 CO₂ 占主导作用^[1-4], 因此发展高效的 CO₂ 利用技术或绿色的能源利用方式迫在眉睫^[5]。氢气是一种极具应用前景的清洁能源, 其具有热值高、零碳排和来源广泛等优点。固体氧化物燃料电池(SOFC)是氢能高效利用的重要方式之一, 其逆过程可以利用可再生能源电力将水和 CO₂ 进行还原, 以实现能源的高效存储^[6-9]。提升 SOFC 阴极性能对电池整体性能有重要影响。目前针对阴极的研究, 主要从开发新材料和调控电极微结构 2 个方面以降低电极活化极化^[10-12]。

相比于传统的电子导体 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) 等混合离子-电子导体钙钛矿材料作为阴极材料具有更低的极化阻抗^[13-15]。同时, 在阴极中掺杂 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC) 离子导电材料

构成的复合材料可以有效提升性能^[16]。Kim 等^[17-18]通过实验和数值模拟发现: LSC-GDC 复合阴极相较于 LSC 单相阴极具有更多的反应活性位点, 活性位点可显著改善其性能。Tao 等^[19]系统地分析了不同的 LSC 和 GDC 的质量比对 SOFC 性能的影响, 结果表明由 70%(质量分数, 下同) LSC 和 30% GDC 作为阴极的 SOFC 具有最低的极化电阻。

通过设计电极结构, 实现阴极的纳米化, 可以有效优化三相界面, 进一步提升电极性能^[20]。浸渍或浸润法可以有效地在结构稳定的支架上形成纳米尺寸的颗粒, 但因为其调节参数复杂、制备工艺繁杂且性能依赖于骨架以及渗入纳米颗粒的形态与微观结构等原因导致未能实现规模化应用^[21]。目前, LSC 和 GDC 材料的常用合成方法有: 溶胶-凝胶法、水热法、固相法和喷雾干燥法等^[22]。喷雾干燥法具有

收稿日期: 2024-02-04。 修订日期: 2024-03-06。

基金项目: 上海市市级科技重大专项; 上海市基础研究试点项目 (21ZQ1400207); 上海市科技创新行动计划(21DZ1206400)。

第一作者: 王天齐(1996), 男, 硕士研究生。

通信作者: 朱磊(1983), 男, 博士, 教授。

Received date: 2024-02-04. Revised date: 2024-03-06.

First author: WANG Tianqi (1996-), male, Master candidate.

E-mail: wtq_archie@sjtu.edu.cn

Correspondent author: ZHU Lei (1983-), male, Ph.D., Professor.

E-mail: tonyzhulei@sjtu.edu.cn

条件温和、步骤简单、工作稳定等优点, 是一种具有大规模生产能力的材料制备手段。火焰喷雾热解是一种快速高效的生产纳米级粉体材料的方法, 已经应用于 SOFC 相关材料制备^[23-25], 但是火焰喷雾热解法合成的纳米级尺度材料, 由于其粒径小、烧结收缩大以及纳米级粉体团聚严重等问题, 不适合直接应用于阴极的制备。

本研究通过火焰喷雾热解法和喷雾干燥法实现一步法合成 LSC-GDC 复相粉体材料, 并将合成的纳米级和亚微米级掺混制成阴极材料。利用喷雾干燥法合成的亚微米级、微米级粉体颗粒大、烧结收缩小的特点, 形成阴极骨架结构, 为阴极提供稳定支撑并形成基本的电子-离子导通网络。火焰喷雾热

解法合成的纳米级粉体颗粒粒径小, 有着更高的比表面积, 附结在大颗粒表面, 以提升阴极整体的比表面积, 形成更多的三相界面, 提供更多的反应位点。进一步调节了多种掺混比例, 探索其对阴极微观结构和整体性能的影响。

1 实验

1.1 材料制备

图 1 为测试电池的制备路线, 将配制好的前驱体溶液通过喷雾干燥和火焰喷雾热解的方式分别合成 LSC-GDC 粉体, 后按照不同的质量比均匀混合, 再制得电解质支撑的纽扣电池, 进行测试和表征。

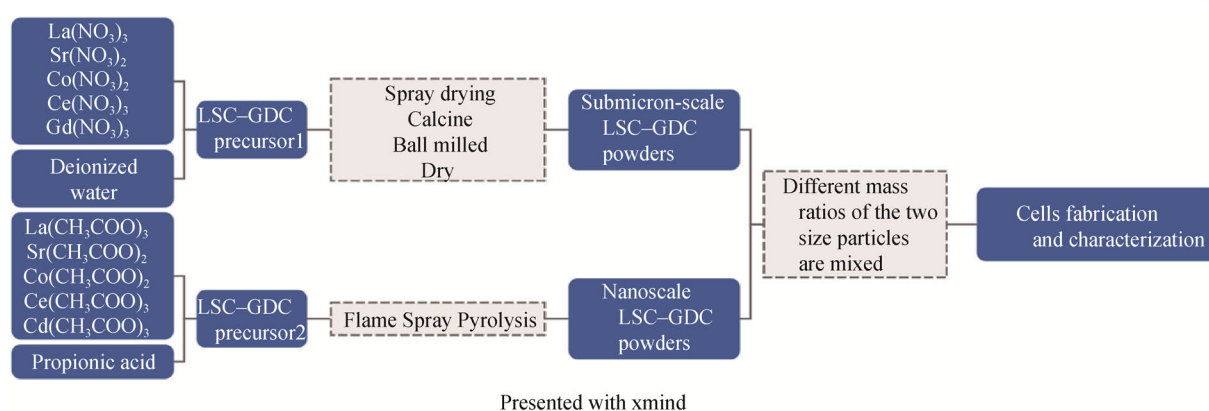


图 1 电池制备路线

Fig. 1 Flow chart of preparation of cells

1.1.1 火焰喷雾热解法材料制备 采用火焰喷雾热解法合成纳米级 LSC-GDC 复相材料。图 2 为火焰喷雾热解系统结构示意图, 整个系统由平面火焰燃烧器、注射泵、雾化器和收集装置组成。雾化器为二流体喷嘴, 位于燃烧器的中心, 用于将前驱液破碎成均匀细小液滴; 燃烧器产生的预混火焰, 则能为前驱液喷雾热解合成材料提供合适的温度场和物质场。

按照化学计量比称取硝酸镧六水合物(99.9%, Aldrich)、硝酸锶六水合物(99.9%, Aldrich)、硝酸钴六水合物(99.9%, Aldrich)、硝酸铈六水合物(99.9%, Aldrich)和硝酸钆六水合物(99.9%, Aldrich), 其中: 硝酸镧六水合物、硝酸锶、硝酸钴六水合物按照 0.6:0.4:1.0 的摩尔比混合, 硝酸铈六水合物和硝酸钆六水合物按 0.8:0.2 的摩尔比混合, 并且确保对应完全转化的 LSC 与 GDC 的质量比为 70:30。将按上述比例配制的前驱物加入到溶剂(乙醇与去离子水体积比为 5:1)中配制前驱液(金属硝酸盐溶液)。

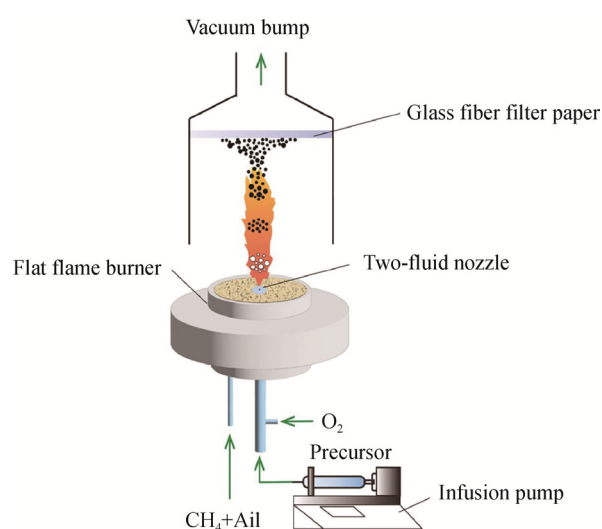


图 2 火焰喷雾热解系统结构示意图

Fig. 2 Structural diagram of flame spray pyrolysis

将前驱液以 5 mL/min 的速率注入二流体喷嘴, 在破碎气的作用下被雾化成细小液滴。随后液滴被平面火焰点燃, 再经历热解、成核、生长和团聚等过程, 最终形成颗粒材料并被吸附在玻璃纤维纸上。

收集材料并在研钵中研磨,即可得到纯净、颗粒均匀的 LSC–GDC 复相材料。

1.1.2 喷雾干燥法材料制备 采用喷雾干燥法合成亚微米级 LSC–GDC 复相材料,合成装置为 B-290 型喷雾干燥仪(BÜCHI Inc)。前驱液配制过程与火焰喷雾热解类似,按照化学计量比准确称取金属硝酸盐,加入到去离子水中,搅拌至完全溶解。设置喷雾干燥设备的入口温度为 240 °C、蠕动泵功率为 20%、破碎气流量为 8 L/min。将收集的粉末在马弗炉空气气氛下 950 °C 高温煅烧 2 h,再经过球磨、烘干、研磨等过程即可得到各元素分布均匀的 LSC–GDC 复相材料。

1.2 电池制备

采用丝网印刷法,将 GDC 浆料涂覆于以电解质支撑的 3YSZ(氧化钇部分稳定氧化锆)电解质片两侧,后将 NiO–GDC 浆料涂于电池一侧,经 1300 °C 烧结 2 h。阴极粘结剂采用 5%(质量分数)乙基纤维素的二乙二醇丁醚醋酸酯溶液(98%, Aldrich)。将不同质量比的火焰喷雾热解法合成粉体和喷雾干燥法合成粉体与粘结剂混合研磨制备阴极浆料,涂于电池另一侧作为阴极功能层,再涂覆由 LSC 配制成的阴极集电层浆料,经 1000 °C 烧结 2 h,最终制得如表 1 结构的电池,阳极和阴极的面积为 0.5 cm²。在本研究中,将与喷雾干燥法合成粉体与火焰喷雾热解合成粉体按照质量比为 100:0、90:10、80:20、70:30、60:40、50:50、40:60 混合的阴极样品,命名为 LSC–GDC_{F0}、LSC–GDC_{F10}、LSC–GDC_{F20}、LSC–GDC_{F30}、LSC–GDC_{F40}、LSC–GDC_{F50}、LSC–GDC_{F60}。

表 1 测试电池结构
Table 1 Test cell structure

Components	Materials	Thickness/ μm
Cathode	LSC	~10
Cathode	LSC–GDC	~20
Cathode	GDC	~6
Electrolyte	3YSZ	80
Anode	GDC	~6
Anode	Ni–GDC	~30

1.3 样品表征

采用日本岛津 7000S 型 X 射线衍射仪(XRD)进行物相分析,测试条件:管电压 40.0 kV,管电流 30.0 mA,角度 20°~80°,扫描速度为 4 (°)/min。采用 Tescan 公司的 Mira 3XH 型扫描电子显微镜

(SEM)观测粉体和电池测试前后的微观结构。采用 Aztex X-Max 80 型能谱仪(EDS)观测测试前后样品元素分布状况。采用 Talos 公司的 F200X G2 型场发射透射电子显微镜(TEM)观测制备的 LSC–GDC 复相材料微观形貌。采用美国 Thermo 公司 Thermo iCAP7600 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP)进行全谱扫描,测量粉体样品中金属元素含量。采用美国麦克仪器公司 ASAP2460 型多站全自动比表面积及孔径测试系统对样品比表面积(BET)进行分析。使用陶瓷夹具进行电池性能测试,通过 14 mm 直径的圆形铂网对阴极和阳极进行集流,测试温度为 850 °C,阳极通入氢气,流量为 50 mL/min,阴极通入空气,流量为 200 mL/min。采用德国 Zahner 电化学分析仪测试电池样品的功率特性,电压扫描范围为 0~1.2 V,扫描速率为 10 mV/s;在开路条件下、空气气氛下,进行电化学交流阻抗谱测试,频率范围为 0.01 Hz~100.00 kHz,振幅为 10 mV。

2 结果与讨论

2.1 颗粒结构与形貌分析

由图 3a 可见,通过火焰喷雾热解法合成阴极材料 LSC–GDC 的衍射峰与 LSC(PDF 97–018–4072)和 GDC(PDF 97–018–2976)标准卡片的衍射峰特征一致。值得注意的是,火焰喷雾热解合成的复相材料中同时存在 RP(Ruddlesden–Popper)型钙钛矿 La_{1.25}Sr_{0.75}CoO_{4± δ} (RP–LSC, PDF 97–041–5895),这是由火焰喷雾热解本身的特性所致^[26]。氧离子在 RP–LSC 内是通过氧通道进行传导,相比于通过氧空位进行传导的 La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3– δ} , RP–LSC 的其氧离子传导能力更优^[27],即火焰喷雾热解合成的 LSC–GDC 复相材料,因其同时存在少量 RP 型钙钛矿 LSC 使得氧传导性能提升。图 3b 为喷雾干燥法合成的材料,其特征峰与 LSC(PDF 97–018–4072)和 GDC(PDF 97–018–2976)标准卡片的衍射峰特征一致,并且无 RP–LSC 生成,说明喷雾干燥法合成的复相材料为标准的 LSC–GDC(La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3– δ} –Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.95})。火焰喷雾热解法得到的粉体 XRD 与喷雾干燥法得到的粉体 XRD 特征存在一致性,其中 LSC 相较于 GDC 的峰强度均较高。通过比较两者的半高宽,火焰喷雾热解粉体衍射峰宽化严重,说明其得到了更小的晶粒,这是纳米级粉体的典型特征。

火焰喷雾热解法合成的 LSC–GDC 颗粒粉体由图 4a 可见,火焰喷雾热解法合成的粉体颗粒为球体,且大部分颗粒粒径较小,这是由火焰喷雾

热解中典型的气相路线得到的。细小的液滴在高温下几乎同时发生溶剂蒸发、硝酸盐分解过程, 形成了前驱体蒸汽, 后经历成核、长大形成纳米级颗粒。但从图 4 中还可以发现存在少量粒径较大的颗粒(蓝色标记位置), 这是部分前驱体溶液在快速蒸发过程中, 沉淀先在液滴表面析出形成外壳, 然后内部溶剂蒸发, 最终形成的不均匀球壳状结构^[28]。图 4c 为喷雾干燥法合成的 LSC-GDC 粉体, 该方法合成的颗粒呈不均匀块状, 且其粒径较火焰喷雾热解合成的颗粒粒径更大, 能作为电极支撑材料, 保证阴极结构稳定。图 4b 是将火焰喷雾热解与喷雾干燥法合成的 LSC-GDC 按照 30:70 质量比混合, 制成浆料后煅烧的微观形貌, 从图 4b 中可以看出, 喷雾干燥合成的较大粒径尺寸的 LSC-GDC(红色标记位置)形成了阴极骨架, 而火焰喷雾热解较小粒径的 LSC-GDC(绿色标记位置)附着在大颗粒表面, 为电子、离子和氧气交换提

供更多的反应位点。

图 5 为合成粉体颗粒的 TEM 照片和元素扫描图。由图 5a 可见, 火焰喷雾热解合成的 LSC-GDC 细小颗粒粒径分布均匀, 集中在 5~10 nm, 且各元素分布均匀, 说明火焰喷雾热解成功合成粒径与元素均匀的 LSC-GDC 纳米级颗粒。由图 5b 可见, 喷雾干燥合成的 LSC-GDC 颗粒粒径集中分布在 150~300 nm, 且各元素分布均匀。对 2 种粉体进行 ICP 表征, 将测试得到的金属元素质量占比结果汇总到表 2 中。经核算 2 种粉体金属元素之比与理论配比值接近, 火焰喷雾热解法合成粉体中整体金属元素质量比较低, 推断是合成的 RP-LSC 型材料的形成结合了更多氧导致。表 3 是 2 种粉体比表面积测试结果及在 TEM 观测并估计的主要粒径范围值, 可以发现 2 种粉体的粒径值存在明显差别, 火焰喷雾热解法合成了纳米级的复相粉体, 而喷雾干燥法形成了粒径更为大的亚微米级粉体。

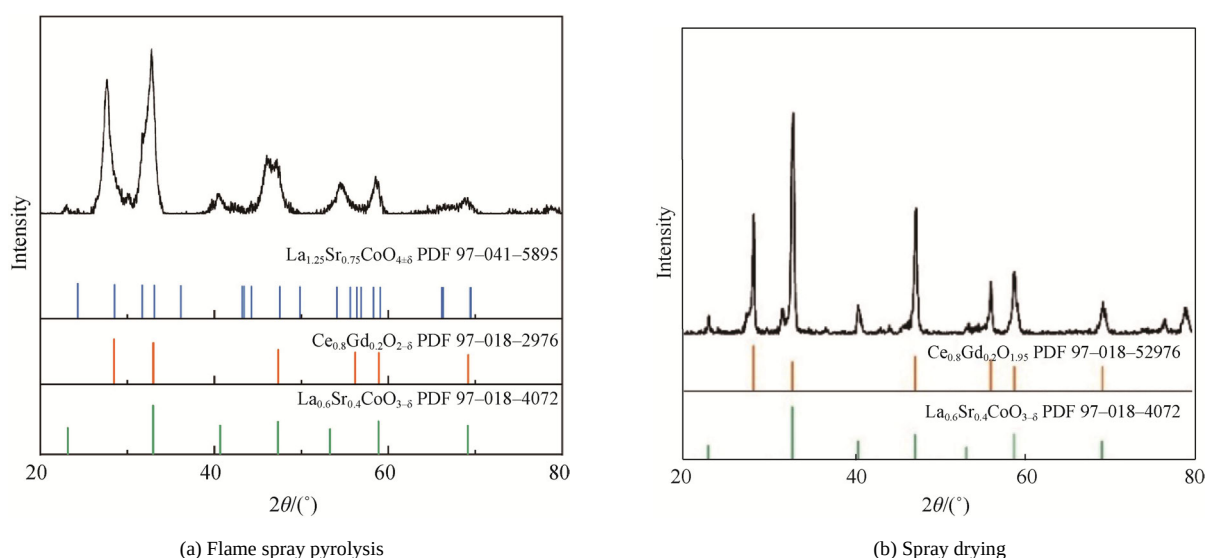


图 3 LSC-GDC 的 XRD 谱
Fig. 3 XRD patterns of LSC-GDC

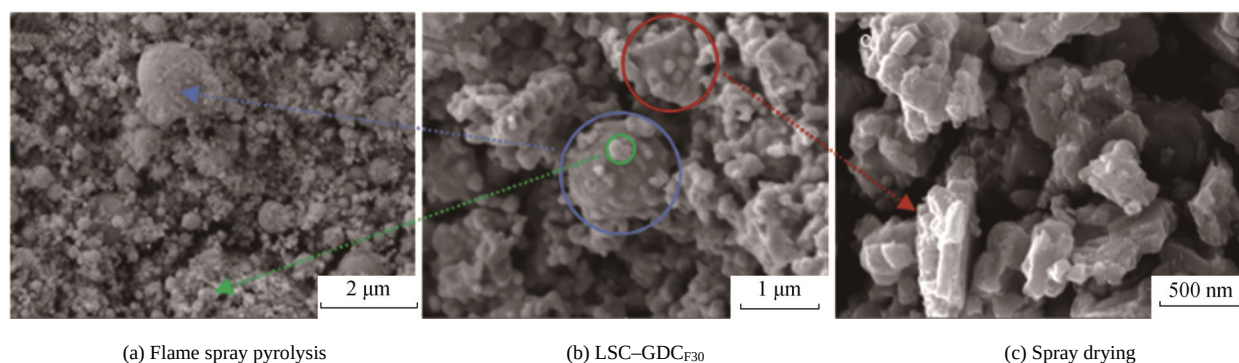


图 4 LSC-GDC 材料 SEM 照片
Fig. 4 SEM images of LSC-GDC

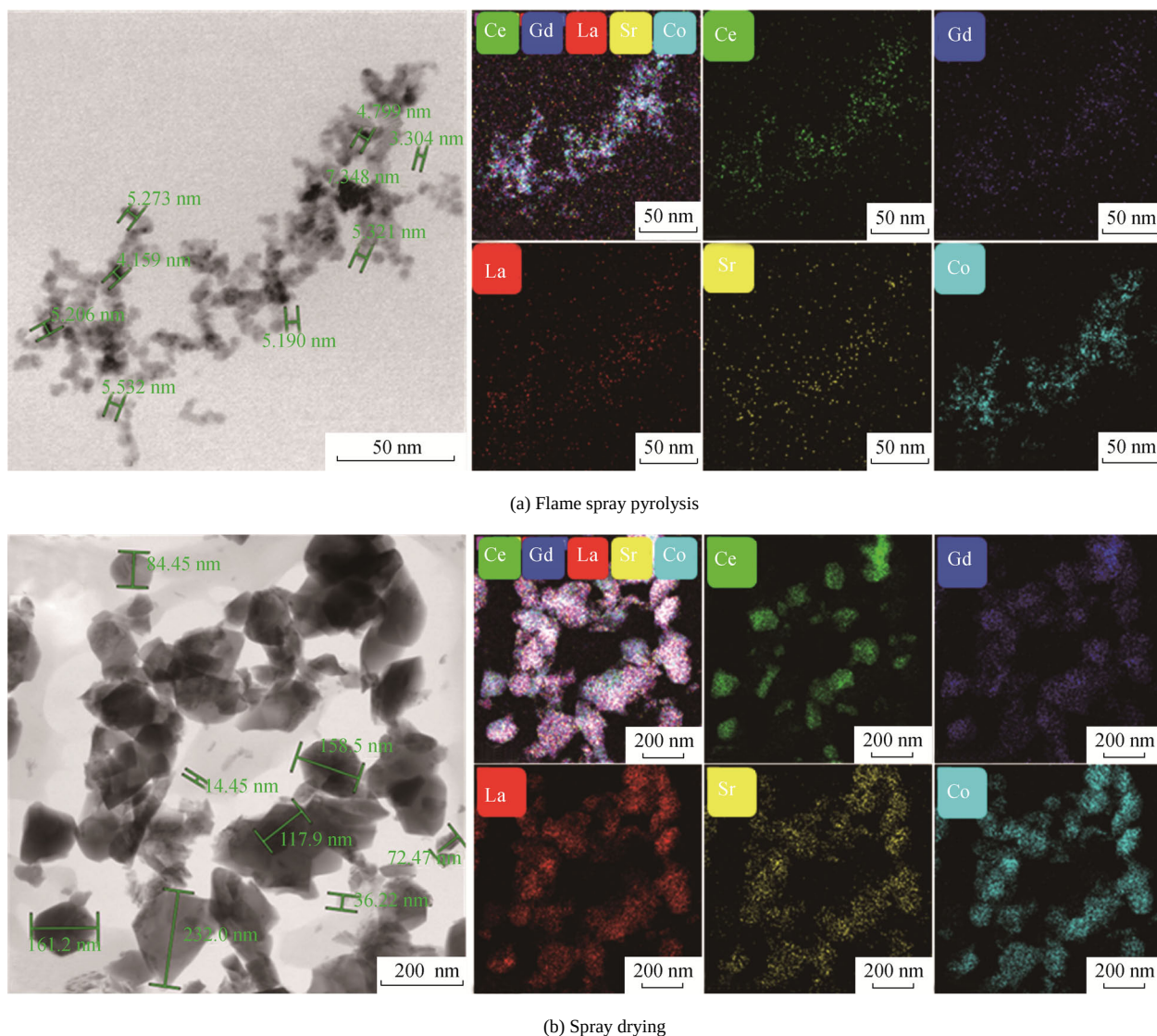


图 5 LSC-GDC 材料 TEM 照片和相对应的元素扫描图
Fig. 5 TEM images and EDS Mappings of LSC-GDC

表 2 粉体重金属元素所占质量比

Powder	La	Sr	Co	Ce	Gd
FSP	27.8	9.0	16.1	17.1	4.7
SD	28.2	10.9	19.1	20.5	5.3

w is mass fraction; FSP is flame spray pyrolysis; SD is spray drying.

表 3 粉体粒径范围参数

Powder	Surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Main particle size range/nm
FSP	22.96	5–10
SD	9.51	150–300

2.2 电池电化学性能测试

图 6 为 7 种不同掺杂比例电池在 850 °C 下的 I - V - P 特性。图 7 为 7 种电池在开路电压(OCV)条件下测试得到的 EIS 交流阻抗谱曲线, OCV 值均在

1.1 V 左右, 接近理论值, 说明在测试过程中, 测试系统整体的气密性良好。将各电池性能参数汇总表 4 内, 其中面电阻由交流阻抗谱中欧姆阻抗和极化阻抗之和表示。对于电解质支撑的燃料电池, 欧姆阻抗主要受电解质影响, 根据电解质的电导率和厚度估算其贡献的欧姆阻抗值为 $0.26 \Omega \cdot \text{cm}^2$, 占总欧姆阻抗的 52%~72%。由表 4 可知, 随着火焰喷雾热解粉体含量增加到 30%(质量分数), 电池面电阻在持续降低, 当其含量进一步增加时, 面电阻反而不断增加。根据阻抗值变化趋势可以看出, 电池的欧姆阻抗和极化阻抗的变化趋势与面电阻的变化趋势基本一致, 同样是随着火焰喷雾热解粉体的掺杂比例提升呈现先减后增的趋势, 说明随着掺混比例的提升, 阴极整体的离子电子传导能力以及氧吸附能力也呈现先提升后下降的趋势。综合以上分析结果

可以得出: 在本实验条件下, 当喷雾干燥粉体与火焰喷雾热解粉体质量比为 70:30 时, 电池的面电阻、极化阻抗和欧姆阻抗均较小, 表现出较好的电子传导性能、离子传导性能和界面反应活性。

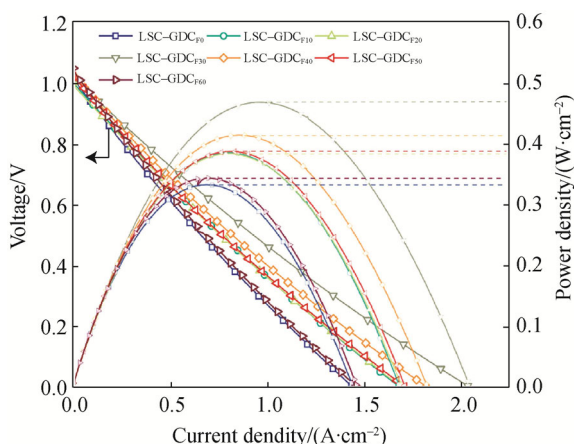


图 6 LSC-GDC_{F0}~LSC-GDC_{F60} 在 850 °C 下的 I - V - P 曲线
Fig. 6 I - V - P curves of LSC-GDC_{F0}~LSC-GDC_{F60} at 850 °C

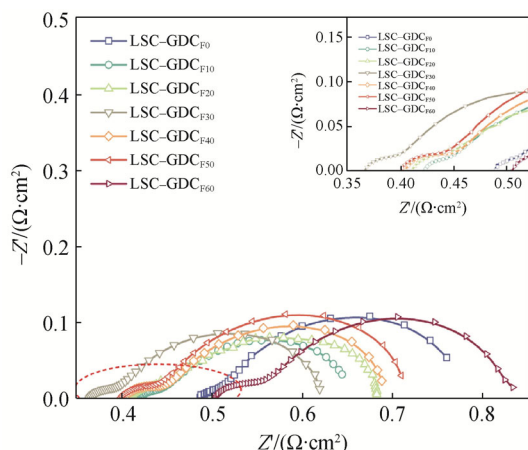


图 7 LSC-GDC_{F0}~LSC-GDC_{F60} 在 OCV 下的 EIS 交流阻抗谱
Fig. 7 EIS of LSC-GDC_{F0}~LSC-GDC_{F60} at OCV

表 4 电池电化学性能比较

Cells	MPD/ (W·cm ⁻²)	$R_{ASR}/$ (Ω·cm ²)	$R_o/$ (Ω·cm ²)	$R_p/$ (Ω·cm ²)
LSC-GDC _{F0}	0.33	0.78	0.49	0.29
LSC-GDC _{F10}	0.38	0.67	0.42	0.25
LSC-GDC _{F20}	0.38	0.69	0.41	0.28
LSC-GDC _{F30}	0.47	0.62	0.36	0.26
LSC-GDC _{F40}	0.41	0.69	0.40	0.29
LSC-GDC _{F50}	0.39	0.72	0.40	0.32
LSC-GDC _{F60}	0.34	0.83	0.50	0.33

R_{ASR} , R_o and R_p are the area specific resistance, ohmic resistance and polarization resistance, respectively; MPD is maximum power density.

通过研究阻抗数据的弛豫时间分布(DRT), 可以更深入地了解阴极电化学过程的动力学。在 DRT

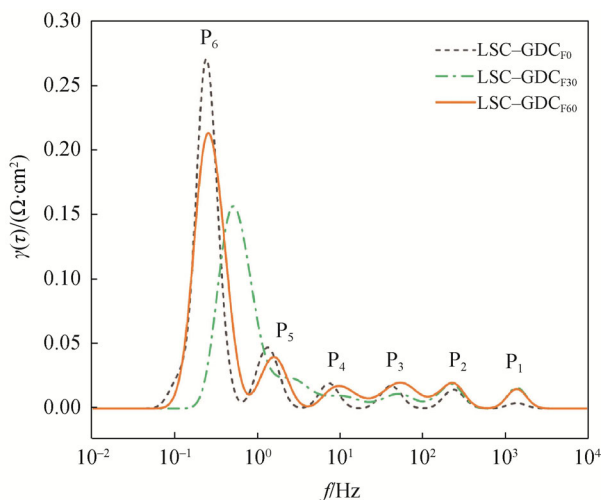
中, 每个峰对应着不同的电池过程, 峰值的频率表示相应过程的特征频率, 峰下积分面积表示相应过程的极化阻抗。图 8 中的单阻抗数据分析结果表明, 有 6 个特征峰(从高频到低频依定为 P_1 、 P_2 、 P_3 、 P_4 、 P_5 、 P_6)^[30]。接着对 6 个特征过程进行推断, 目前研究普遍认为, 高频区域的过程与氧离子在 1 个或者多个界面上转移有关^[31]。且电化学反应过程相较于气体扩散过程弛豫时间更短, 对应特征峰出现在频率更高的范围内。所以针对现有的 6 个特征峰, 最高频率处 P_1 表现更接近纯电阻, 对应氧离子在界面传递的阻抗; P_2 、 P_3 对应电极表面的电化学反应过程, 但需要进一步实验区分对应的阳极与阴极反应过程; P_4 、 P_5 对应过程发生在低频区域, 对应阴极阳极的气体扩散过程, 同样也需要进一步研究划分^[32]。而 P_6 过程复杂受到多种扩散作用的综合影响^[30]。

采用改变阴极阳极气氛的方式, 以进一步对 DRT 的 6 个特征峰进行分析, 实现特征频率对电池过程的对应。首先在实验中维持阴极侧稳定, 阴极为恒定流量(200 mL/min)的空气; 并在保证阳极侧总流量不变(50 mL/min)条件下, 同时调整阳极侧 H_2 和 N_2 的流量, 改变阳极氢分压, 得到图 9a 的 DRT 结果。由图 9a 可见, 随着氢分压的减小, P_1 处的阻抗没有明显变化, P_2 、 P_3 、 P_4 、 P_5 和 P_6 处的阻抗增大, 并且 P_5 和 P_6 处的变化尤为明显, 说明 P_5 和 P_6 对应过程受到氢分压更为直接的影响。

在实验中维持阳极侧为恒定流量(50 mL/min)的纯氢条件, 并在阴极总流量不变(200 mL/min)条件下, 调整阴极 O_2 和 N_2 的流量, 改变阴极氧分压, 得到图 9b 的 DRT 结果。由图 9b 可见, 随着氧分压的减小, P_1 、 P_2 和 P_5 处的阻抗没有明显变化, P_3 、 P_4 和 P_6 处的对应的阻抗值增大, 并且 P_4 、 P_6 处的变化较为明显, 说明其对应过程受到氧分压更为直接的影响。根据前文对特征峰的初步分类, 将 P_5 归属于氢气在阳极内的扩散过程, 将 P_4 对应的过程归属于氧气在阴极的扩散过程。以及 P_3 处的过程属于阴极界面的氧气还原反应, 进一步地将 P_2 归属于阳极界面的氢气氧化反应。结合图 8 和图 9 可以发现: 粉体掺杂比例的改变、氢分压和氧分压的改变都会导致 P_6 处阻抗的随之产生较大变化。结合相关研究推断 P_6 处对应气体转化、气体扩散等多种过程, 且受到前置过程的叠加影响, 并将 6 个特征峰对应的频率范围与过程整理在表 5 中。 P_1 ~ P_5 过程的阻抗占比相对较小, P_6 对应阻抗较大, 但随着 P_1 ~ P_5 过程

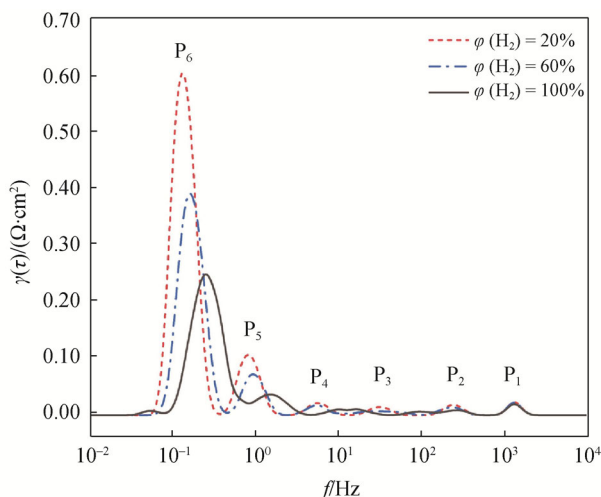
的变化会导致 P_6 处的阻抗随之变化, 进而影响电池整体阻抗。

通过对图 8 中 LSC-GDC_{F0}、LSC-GDC_{F30}、LSC-GDC_{F60} 的 DRT 结果对比可以发现, LSC-GDC_{F30} 整体的特征峰阻抗最小, P_3 和 P_4 的特征峰值也均有明显降低。说明随着纳米级粉体增加到 30%(质量分数), P_3 对应的 ORR 过程以及 P_4 对应的阴极氧扩散过程均有较为明显地提升。而当纳米级粉体占比继续提升时, 其对应的 ORR 过程以及氧扩散过程反而有所下降, 这进一步说明了少量纳米级粉体掺杂对阴极整体比表面积的提升作用。



$\gamma(\tau)$ is DRT function at the relaxation time τ ; f is frequency and $f = 1/\tau$.

图 8 LSC-GDC_{F0}、LSC-GDC_{F30} 和 LSC-GDC_{F60} 的 DRT 图
Fig. 8 DRT spectra of LSC-GDC_{F0}, LSC-GDC_{F30} and LSC-GDC_{F60}



(a) DRT of SOFC under different anode H_2 partial pressures, at 850 °C, anode 50 mL/min H_2-N_2 , cathode 200 mL/min air

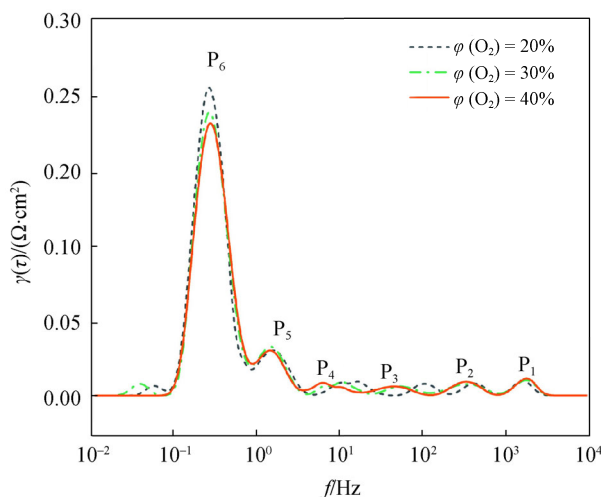
ϕ is volume fraction.

表 5 电池 SOFC 特征频率归属

Characteristic peak	Characteristic frequency/Hz	Representative process
P_1	$\sim 1.3 \times 10^3$	Charge transfer at interface
P_2	$2.0 \times 10^2 - 2.5 \times 10^2$	H_2 oxidizing reaction (HOR)
P_3	30.0–70.0	O_2 reduction reaction (ORR)
P_4	5.0–15.0	O_2 diffusion in anode
P_5	0.5–2.0	H_2 diffusion in cathode
P_6	~ 0.2	Gas diffusion

2.3 电池微观形貌分析

图 10 是 3 种不同掺混比例电池的阴极微观结构。由图 10a 可见, 纯喷雾干燥粉体制成的阴极结构颗粒相对较大, 颗粒烧结堆叠形成多孔网络, 有一定的孔隙率允许气体扩散; 随着火焰喷雾热解合成粉体含量的增加(图 10b)纳米粉体锚定在大颗粒的表面, 能够提升阴极整体的比表面积, 形成了更多的反应位点, 且能保持足够的孔隙率为氧气的传输提供通道; 但随着火焰喷雾干燥粉体含量进一步增加, 阴极出现了如图 10c 所示的大面积的烧结团聚体, 阻碍了氧气的传输。由于火焰喷雾热解合成的纳米级粉体粒径小、表面能大, 容易产生团聚, 并且在电极烧结过程中, 纳米级颗粒更容易聚集收缩, 连通的气孔更容易变成各自独立的封闭孔, 甚至气孔排出形成致密的烧结体。大面积致密烧结体对阴极产生不利影响, 一方面一体的烧结体本身几乎不存在通孔, 氧气难以通过, 阻碍了气体的扩散, 限制了氧气在阴极中向电极内部的传质, 使阴极整体的反应区域外移, 增大了氧离子传输路径, 表现



(b) DRT of SOFC under different anode O_2 partial pressures, at 850 °C, anode 50 mL/min H_2 , cathode 200 mL/min O_2-N_2

图 9 氢分压和氧分压变化对 LSC-GDC_{F30} 电池阻抗谱的影响

Fig. 9 The influence of H_2 partial pressure and O_2 partial pressure changes on the impedance spectrum of LSC-GDC_{F30}

为欧姆阻抗的增加; 另一方面, 随着纳米级粉体比例的增加, 纳米级粉体的大量自团聚烧结, 由于 GDC 是电子绝缘相, 绝缘相的大面积团聚, 会导致部分 LSC 连通性下降, 电子传导受阻, 同样会导致整体欧姆阻抗的增大。此外, 随着纳米级粉体占主导地位时, 纳米级粉体形成烧实体的过程中收缩大, 易产生断层, 造成结构的力学稳定性下降, 甚至出现坍塌, 进一步对电池性能产生不利影响。

由图 11a 可见, 电池测试后的各个组分结合

紧密, 未发生阴极脱离现象, 物理结构稳定, 保证了电池性能测试的有效性。由图 11b 可见, 经过高温煅烧和测试后, 阴极的形貌特点仍能得到保留。火焰喷雾热解法合成的纳米级颗粒和由喷雾干燥法合成的亚微米级颗粒能在图中明显辨别, 且小颗粒仍能均匀分布在大颗粒周围, 并呈现多孔结构, 达到了预想的阴极微观结构。经过图像处理软件对阴极 SEM 照片进行处理, 经统计计算各比例电池孔隙率均在 45%~50%之间。

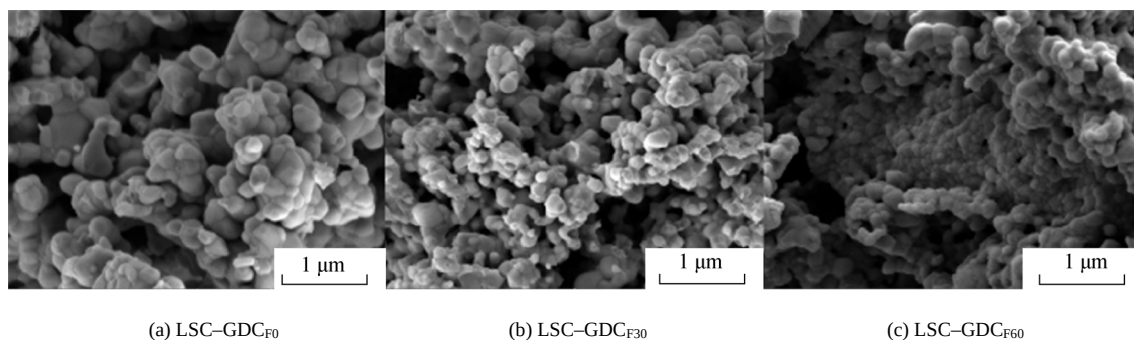


图 10 电池阴极 SEM 照片
Fig. 10 SEM images of cathode

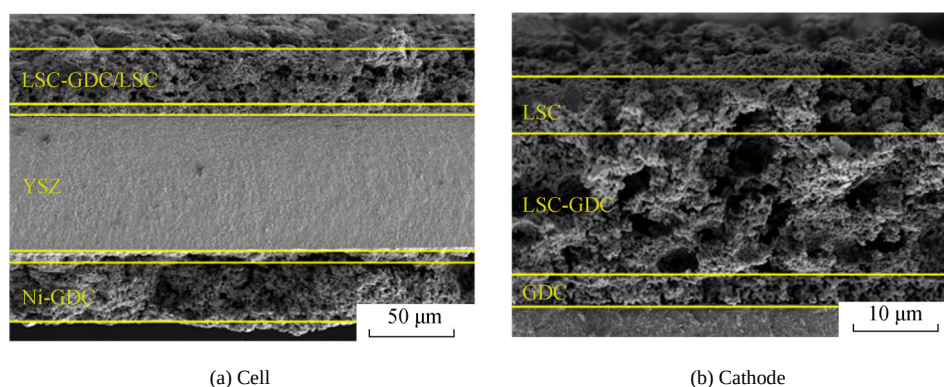


图 11 LSC-GDC_{F30} 电池测试后 SEM 照片
Fig. 11 SEM images of LSC-GDC_{F30} after testing

综合以上因素, 将火焰喷雾热解法制得的纳米级粉体掺杂在喷雾干燥法制得的亚微米级粉体中可以有效提升阴极的性能。亚微米级的颗粒可以形成基本的电子离子导通网络, 纳米级颗粒依附在导通网络上, 使反应位点增加, 增强了阴极对氧气的吸附传输能力; 并且纳米级粉体的添加, 有利于形成更加丰富的导通网络, 提升电极的电子离子导通能力。

3 结论

本实验研究了基于不同粒径范围的 LSC-GDC 粉体混合阴极的固体氧化物燃料电池的电化学性能, 具体结论如下:

1) 分别通过火焰喷雾热解和喷雾干燥一步法

制备出纳米级和亚微米级的 LSC-GDC 复相材料, 且元素分布均匀。

2) 研究通过火焰喷雾热解法和喷雾干燥法制备 SOFC 阴极粉体材料, 初步探明了 2 种方法在 SOFC 阴极粉体的规模化制备的可行性, 并为火焰喷雾热解法在 SOFC 关键电极粉体材料合成提供了新的指导。

3) 将 2 种方式得到的粉体按照不同质量比混合, 制成阴极并进行电化学性能测试。初步证明了基于 2 种制备方式合成不同大小粒径 LSC-GDC 混合阴极对固体氧化物燃料电池电化学性能的提升, 即适量纳米级粉体的增添对阴极性能提升起正向作用。其中在本实验条件下, 当喷雾干燥粉体与火焰喷雾热解粉

体质量比为 70:30 时的阴极电池在 SOFC 模式下性能最优, 850 °C 下纽扣电池的最大输出功率密度为 0.47 W/cm², 面电阻为 0.62 Ω·cm², 相应的欧姆阻抗值和极化阻抗为 0.36 Ω·cm² 和 0.26 Ω·cm²。

参考文献:

- [1] XIANG L K, CHU H Q, REN F, et al. Numerical analysis of the effect of CO₂ on combustion characteristics of laminar premixed methane/air flames[J]. *J Energy Inst*, 2019, 92(5): 1487–1501.
- [2] REN F, XIANG L K, CHU H Q, et al. Modeling study of the impact of blending N₂, CO₂, and H₂O on characteristics of CH₄ laminar premixed combustion[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(2): 1184–1192.
- [3] GAO Z, CHENG X G, REN F, et al. Compositional effects on sooting tendencies of diesel surrogate fuels with four components[J]. *Energy Fuels*, 2020, 34(7): 8796–8807.
- [4] ZOU X Y, MA C, LI A, et al. Nanoparticle-assisted Ni-co binary single-atom catalysts supported on carbon nanotubes for efficient electroreduction of CO₂ to syngas with controllable CO/H₂ ratios[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2021, 4(9): 9572–9581.
- [5] HUANG Z, ZHU L, LI A, et al. Renewable synthetic fuel: Turning carbon dioxide back into fuel[J]. *Front Energy*, 2022, 16(2): 145–149.
- [6] HAUCH A, KÜNGAS R, BLENNOW P, et al. Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis[J]. *Science*, 2020, 370(6513): eaba6118.
- [7] 张婉晨, 吕秋秋, 朱腾龙, 等. Co 掺杂 Sr_{0.95}Ti_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-δ} 阳极 SOFC 制备及在掺氢天然气下的性能[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 1–8.
- [8] ZHANG Wanchen, LV Qiuqiu, ZHU Tenglong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 1–8.
- [8] 倪维婕, 朱腾龙, 陈晓阳, 等. Co/Ni 掺杂 SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} 钙钛矿电极材料制备及性能[J]. *硅酸盐学报*, 2019, 47(3): 313–319.
- [8] NI Weijie, ZHU Tenglong, CHEN Xiaoyang, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2019, 47(3): 313–319.
- [9] 宋明, 胡佳旺, 蒋文春, 等. 小冲杆试验评价固体氧化物燃料电池 NiO–YSZ 阳极机械强度[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 9–18.
- [9] SONG Ming, HU Jiawang, JIANG Wenchun, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 9–18.
- [10] CONNOR P A, YUE X L, SAVANIU C D, et al. Tailoring SOFC electrode microstructures for improved performance[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(23): 1800120.
- [11] PARK B K, BARNETT S A. Boosting solid oxide fuel cell performance via electrolyte thickness reduction and cathode infiltration[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(23): 11626–11631.
- [12] 王玲玲, 邵伟, 韩飞, 等. 钙钛矿复合氧化物催化剂研究进展[J]. *硅酸盐学报*, 2024, 52(1): 305–321.
- [12] WANG Lingling, SHAO Wei, HAN Fei, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2024, 52(1): 305–321.
- [13] BI Z H, CHENG M J, DONG Y L, et al. Electrochemical evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃–La_{0.45}Ce_{0.55}O₂ composite cathodes for anode-supported La_{0.45}Ce_{0.55}O₂–La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} bilayer electrolyte solid oxide fuel cells[J]. *Solid State Ion*, 2005, 176(7–8): 655–661.
- [14] RIED P, BUCHER E, PREIS W, et al. Characterisation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} and Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} as cathode materials for the application in intermediate temperature fuel cells[J]. *ECS Trans*, 2007, 7(1): 1217–1224.
- [15] HUANG Z F, LIU Z J, HU H, et al. Evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}–Ce_{0.85}Sm_{0.075}Nd_{0.075}O_{2-δ} composite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Ceram Int*, 2022, 48(11): 16319–16325.
- [16] DEVELOS-BAGARINAO K, DE VERO J, KISHIMOTO H, et al. Multilayered LSC and GDC: An approach for designing cathode materials with superior oxygen exchange properties for solid oxide fuel cells[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 369–380.
- [17] KIM Y T, SHIKAZONO N. Investigation of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}–Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} composite cathodes with different volume ratios by three dimensional reconstruction[J]. *Solid State Ion*, 2017, 309: 77–85.
- [18] KIM Y T, SHIKAZONO N. Evaluation of electrochemical reaction mechanisms of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ}–Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2-δ} composite cathodes by 3D numerical simulation[J]. *Solid State Ion*, 2018, 319: 162–169.
- [19] TAO Y K, SHAO J, WANG W G, et al. Optimisation and evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-δ} cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *Fuel Cells*, 2009, 9(5): 679–683.
- [20] JIANG Z Y, XIA C R, CHEN F L. Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55(11): 3595–3605.
- [21] JIANG S P. Activation, microstructure, and polarization of solid oxide fuel cell cathodes[J]. *J Solid State Electrochem*, 2007, 11(1): 93–102.
- [22] TASLEEM S, TAHIR M. Recent progress in structural development and band engineering of perovskites materials for photocatalytic solar hydrogen production: A review[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2020, 45(38): 19078–19111.
- [23] WU Z Y, ZHANG Y Y, LIU Z Q, et al. Rapid gas-phase synthesis of the perovskite-type BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ} proton-conducting nanocrystalline electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2022, 14(42): 47568–47577.
- [24] LI S Q, REN Y H, BISWAS P, et al. Flame aerosol synthesis of nanostructured materials and functional devices: Processing, modeling, and diagnostics[J]. *Prog Energy Combust Sci*, 2016, 55: 1–59.
- [25] VENKATESAN S, MITZEL J, WEGNER K, et al. Nanomaterials and films for polymer electrolyte membrane fuel cells and solid oxide cells by flame spray pyrolysis[J]. *Renew Sustain Energy Rev*, 2022, 158: 112080.
- [26] ANGEL S, BRAUN M, ALKAN B, et al. Spray-flame synthesis of LaFe_xCo_{1-x}O₃ (x = 0.2, 0.3) perovskite nanoparticles for oxygen evolution reaction in water splitting: Effect of precursor chemistry (acetates and nitrates)[J]. *J Phys Chem A*, 2023, 127(11): 2564–2576.
- [27] TARANCON A, BURRIEL M, SANTISO J, et al. Advances in layered oxide cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells[J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(19): 3799–3813.
- [28] CHIARELLO G L, ROSSETTI I, FORNI L, et al. Solvent nature effect in preparation of perovskites by flame-pyrolysis[J]. *Appl Catal B Environ*, 2007, 72(3–4): 218–226.
- [29] ROTH P. Particle synthesis in flames[J]. *Proc Combust Inst*, 2007, 31(2): 1773–1788.
- [30] 施王影, 贾川, 张永亮, 等. 固体氧化物燃料电池电化学阻抗谱差异化研究方法和分解[J]. *物理化学学报*, 2019, 35(5): 509–516.
- [30] SHI Wangying, JIA Chuan, ZHANG Yongliang, et al. *Acta Phys Chim Sin*, 2019, 35(5): 509–516.
- [31] 韦斐, 王乐莹, 罗凌虹, 等. 低温固体氧化物燃料电池层级骨架阴极的制备与性能[J]. *硅酸盐学报*, 2023, 51(7): 1763–1772.
- [31] WEI Fei, WANG Leying, LUO Linghong, et al. *J Chin Ceram Soc*, 2023, 51(7): 1763–1772.
- [32] ZHANG Y, SHEN L Y, WANG Y H, et al. Enhanced oxygen reduction kinetics of IT-SOFC cathode with PrBaCo₂O_{5+δ}/Gd_{0.1}Ce_{1.9}O_{2-δ} coherent interface[J]. *J Mater Chem A*, 2022, 10(7): 3495–3505.

Microstructure and Performance Analysis of Solid Oxide Fuel Cell $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ Cathode Synthesized by Flame Spray Pyrolysis and Spray Drying

WANG Tianqi¹, XIANG Longkai², GAO Zhan², ZHANG Yiran¹, NI Na², TU Hengyong², ZHU Lei², HUANG Zhen^{1,2}

(1. College of Smart Energy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Extended Abstract

Introduction Optimizing the nanostructure of the cathode is an effective approach to enhance the performance of solid oxide fuel cells at a triple-phase boundary (TPB). The most commonly used method is an impregnation method, which can produce nano-sized particles on the cathode framework structure. However, it is not able to achieve the related large-scale application due to its laborious preparation process and unstable performance. In this paper, nano-sized and submicron-sized composite powders of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}\text{-Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (LSC-GDC) were synthesized by flame spray pyrolysis (FSP) and spray drying (SD) methods for the preparation of cathode, respectively.

Methods A uniform submicron-sized LSC-GDC composite powder was prepared by SD with a solution of metal nitrates as a precursor solution. Also, a uniform nano-sized LSC-GDC composite powder was directly synthesized by FSP with a solution of metal acetates as a precursor solution. The submicron-sized and nano-sized powders were blended in different mass ratios (*i.e.*, 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, and 40:60) to produce cathode slurries. These slurries were then screen-printed onto the button cells of NiO-GDC|GDC|3YSZ|GDC|LSC-GDC|LSC structure with an effective electrode area of approximately 0.5 cm^2 . The voltammetric characteristics of the cells were tested by an electrochemical workstation. The electrochemical characterization was performed by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at open circuit voltage (OCV), and the impedance spectra were analyzed *via* distribution of relaxation time (DRT) analysis.

Results and discussion Nano-sized particles synthesized by FSP and submicron-sized particles synthesized by SD can be distinguished *via* microscopic analysis. In addition, the fine particles are evenly distributed around the coarse particles, having a porous structure that meets an expected cathode microstructure. Under the experimental conditions, the overall ohmic impedance and polarization impedance both increase and then decrease as the proportion of nano-sized particles increases. The cathode performance is optimal when a mass ratio of SD powder: flame FSP powder is 70:30. Under SOFC mode at $850\text{ }^\circ\text{C}$, the maximum power density of the button cell is 0.47 W/cm^2 , with an area specific resistance of $0.62\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$. The corresponding ohmic impedance and polarization impedance values are $0.36\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$ and $0.26\text{ }\Omega\cdot\text{cm}^2$, respectively. Combined with the results by DRT analysis, the doping of an appropriate amount of nano-sized powder significantly enhances the cathode O_2 reduction reaction (ORR) process and cathode oxygen diffusion process.

Conclusions Nano-sized and submicron-sized LSC-GDC composite materials were prepared by FSP and SD as one-pot methods, respectively. The feasibility of these two approaches for the large-scale preparation of SOFC cathode powders was investigated. The results showed that incorporating an appropriate amount of nano-sized powder into the submicron-sized powder for the preparation of the cathode could effectively enhance the cell performance.

Key words solid oxide fuel cell; flame spray pyrolysis; spray drying; cathode; distribution of relaxation time