

固体氧化物燃料电池离子-电子混合传导性 Ni/ScSZ 燃料极的制备以及性能分析

崔仁源¹ 刘元钟¹ 李相勋¹ 苏芝玄¹ 柳相凤¹ 金有圣¹
郑圆焯¹ 郑春花² 车硕源¹ 张翼滢³

¹(首尔大学机械工程系 首尔 151742)

²(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

³(圆光大学机械汽车工程系 益山 54538)

摘 要 在薄膜固体氧化物燃料电池中,为增加发生电化学反应的三相界面面积,燃料极和空气极通常制备成离子-电子混合传导性质的多孔形态。该研究将燃料极电化学反应(氢氧化反应)的催化剂——镍(Ni)和氧离子传导性好的氧化钪稳定的氧化锆(ScSZ)混合制备成离子-电子混合传导燃料极。实验结果显示,与纯 Ni 燃料极相比,所制备的 Ni/ScSZ 燃料极因其三相界面面积的增加,可显著降低极化电阻,但同时欧姆电阻也显著增加,从而最终导致燃料电池单池性能总体下降。

关键词 薄膜固体氧化物燃料电池;离子-电子混合传导;氧化钪稳定的氧化锆;欧姆电阻
中图分类号 TG 156 文献标志码 A

Fabrication and Characterization of a Mixed Ionic-Electronic Conductive Ni/ScSZ Anode in Solid Oxide Fuel Cells

CHOI Inwon¹ YU Wonjong¹ LEE Sanghoon¹ SO Jihyun¹ RYU Sangbong¹ KIM Yusung¹
JEONG Wonyeop¹ ZHENG Chunhua² CHA Suk Won¹ CHANG Ikwhang³

¹(Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Seoul 151742, South Korea)

²(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

³(Department of Mechanical and Automotive Engineering, Wonkwang University, Iksan 54538, South Korea)

Abstract The anode and the cathode of the thin film solid oxide fuel cells are usually fabricated as the mixed-ionic-electronic-conducting (MIEC) porous electrode in order to increase the triple phase boundaries where the electrochemical reactions occur. In this research, Ni, which is the catalyst of the hydrogen oxidation

收稿日期: 2018-07-24 修回日期: 2018-09-20

基金项目: 深圳无人驾驶感知决策与执行技术工程实验室(Y7D004); 韩国未来创造科学部国家研究基金创新材料发现计划项目(2017M3D1A1040688); 韩国未来创造科学部国家研究基金全球前沿研发计划项目(2012M3A6A7054855)

作者简介: 崔仁源, 硕士研究生, 研究方向为固体氧化物燃料电池; 刘元钟, 博士研究生, 研究方向为固体氧化物燃料电池; 李相勋, 硕士研究生, 研究方向为固体氧化物燃料电池; 苏芝玄, 硕士研究生, 研究方向为固体氧化物燃料电池; 柳相凤, 硕士研究生, 研究方向为固体氧化物燃料电池; 金有圣, 博士研究生, 研究方向为固体氧化物燃料电池; 郑圆焯, 硕士研究生, 研究方向为固体氧化物燃料电池; 郑春花(通讯作者), 博士, 副研究员, 硕士研究生导师, 研究方向为新能源汽车能量管理以及燃料电池, E-mail: ch.zheng@siat.ac.cn; 车硕源, 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为新一代燃料电池和混合动力汽车; 张翼滢, 博士, 助理教授, 研究方向为燃料电池。

reaction in the anode, and scandia-stabilized zirconia, which presents a high oxygen ion conductivity, are mixed and finally fabricated as the MIEC anode. Experimental results show that triple phase boundaries can be increased and the polarization resistance can be decreased in comparison with the usage of pure Ni anode. However, the increasing of triple phase boundaries also causes the improvement of ohmic resistance, and the overall performance of fuel cell is still decreased.

Keywords thin film solid oxide fuel cells; mixed-ionic-electronic-conducting; scandia-stabilized zirconia; ohmic resistance

1 引 言

燃料电池是通过燃料极(阳极)和空气极(阴极)发生的电化学反应,将燃料存储的化学能直接转换为电能的一种装置。燃料电池可分为几种不同的类型,如碱性燃料电池、熔融碳酸盐燃料电池、质子交换膜燃料电池、固体氧化物燃料电池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)和磷酸燃料电池等。其中,固体氧化物燃料电池具有效率高、可使用不同的燃料、无需水管理、无需处理一氧化碳的吸附问题等优点^[1,2]。然而,由于大部分 SOFC 固体陶瓷电解质的离子传导性能低,故需要工作在 700~1 000℃ 的高温环境下来提高离子传导率。但这种高温环境会导致系统的不稳定和效率低下,同时限制相关部件材料的选择范围并提高成本。因此,使电解质保持良好的离子传导率的同时降低其工作温度是 SOFC 研究的一个热点^[3-5]。其中一个方案是,通过沉积数十至数百纳米厚度的致密电解质来制备 SOFC 单池^[6]。这种薄膜电解质可通过溅射、脉冲激光沉积、原子层沉积、化学气相沉积和化学溶液沉积等方法制备而成^[7-13]。

一般地,SOFC 的电解质需要制备成无针孔的致密结构。相反,燃料极和空气极的结构应易于气态反应物的扩散,并需形成电子导体和离子导体相会的三相界面,因此采用多孔状结构。为了提高电极的性能,通常将电化学反应的催化剂

物质和电解质物质混合起来,由此制备离子-电子混合传导(Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC)性质的电极。近几年,随着薄膜沉积工艺的发展,通过此工艺制备电极以及测试其性能的研究非常活跃。在纳米多孔基片上不仅可以沉积单一的电极物质,而且通过共同溅射(co-sputtering)的工艺,可制备出纳米多孔 MIEC 电极^[14-17]。

制备上述薄膜 SOFC(拥有纳米级电极和电解质)时,通常使用阳极氧化铝(Anodized Aluminum Oxide, AAO)作为基片^[18,19]。其中,AAO 具有整齐的纳米级气孔结构,这有益于电化学反应的气体反应物的扩散。同时,AAO 性能稳定,且容易制备^[20]。通常在 AAO 基片上通过共同溅射将氢氧化反应的催化剂——镍(Ni)或铂(Pt)和具有高氧离子传导率的氧化钇稳定的氧化锆(Yttria-Stabilized Zirconia, YSZ)或钆掺杂的二氧化铈($Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$, GDC)或氧化铈稳定的氧化锆(Scandia-Stabilized Zirconia, ScSZ)^[21]的混合物进行沉积,从而制备 MIEC 燃料极。在此基础上按序沉积电解质和空气极,由此制备出薄膜 SOFC。这时,空气极也可以制备成 MIEC 电极。

在以往利用共同溅射在 AAO 基片上沉积 MIEC 燃料极的研究中发现,该燃料极的性能并未较普通的燃料极有所改善。因此,本研究提出制备一种薄膜 SOFC: 通过使用 Ni 和 ScSZ 制备该薄膜的 MIEC 燃料极,并通过试验分析该燃料

极的性能, 旨在探讨以往研究中 MIEC 燃料极的性能未发生改善的原因。

2 试验方法

为了进行性能比较, 本研究在约 80 nm 气孔结构的 AAO 基片(100 μm 厚度, 1 cm \times 1 cm 面积, Synkera Technology Inc., Longmont, USA)上利用溅射装备(A-Tech System Ltd., Incheon, South Korea)分别沉积了 Ni/ScSZ 燃料极和纯 Ni 燃料极。其中, 纯 Ni 燃料极样本采用 Ni 靶材(直径两英寸, Vacuum Thin Film Materials Co., Ltd., Incheon, South Korea), 在靶材枪直流功率为 200 W、氩气(Ar)压强为 90 mTorr 的条件下, 利用溅射沉积成 300 nm 的厚度而获得。Ni/ScSZ 燃料极样本则同时采用 Ni 靶材(靶材枪直流功率为 200 W)和 ScSZ 靶材(靶材枪射频功率为 50 W, 直径两英寸, RND Korea Co., Ltd., Gwangmyeong, South Korea), 在 Ar 和氧气(O₂)的摩尔比为 1:4 的混合气体压强为 90 mTorr 的条件下, 利用反应共同溅射方法沉积成 300 nm 的厚度而获取。

两个样本的电解质和空气极都是利用溅射, 并在相同的条件下获取。电解质采取了 YSZ 和钇掺杂氧化铈(Yttria-Doped Ceria, YDC)的双层结构。其中, YDC 位于空气极一侧, 这是因为 YDC 的离子-电子混合传导性较好, 且其氧交换系数(Oxygen-Exchange Coefficient)较高, 可以提高阴极的电化学性能, 并可以促进氧还原反应^[22]。YSZ 以 Y/Zr 合金为靶材(直径两英寸, RND Korea Co., Ltd., Gwangmyeong, South Korea), 在靶材枪射频功率为 200 W、Ar 和 O₂ 的摩尔比为 1:4 的混合气体压强为 5 mTorr 的条件下, 利用反应溅射在燃料极上沉积 400 nm 的厚度而获取。YDC 以 YDC 为靶材(直径两英寸, RND Korea Co., Ltd., Gwangmyeong, South Korea), 在靶材枪射频功率为 50 W、Ar 和 O₂ 的摩尔比为 1:4 的混合气体压强为 5 mTorr 的条件下, 同样利用反应溅射沉积成 200 nm 的厚度而获得。空气极以铂金为靶材(直径两英寸, Gui Ju Metal Co., Ltd., Incheon, South Korea), 在靶材枪直流功率为 100 W、Ar 气体压强为 90 mTorr 的条件下, 沉积成 150 nm 的厚度而获取。图 1 为

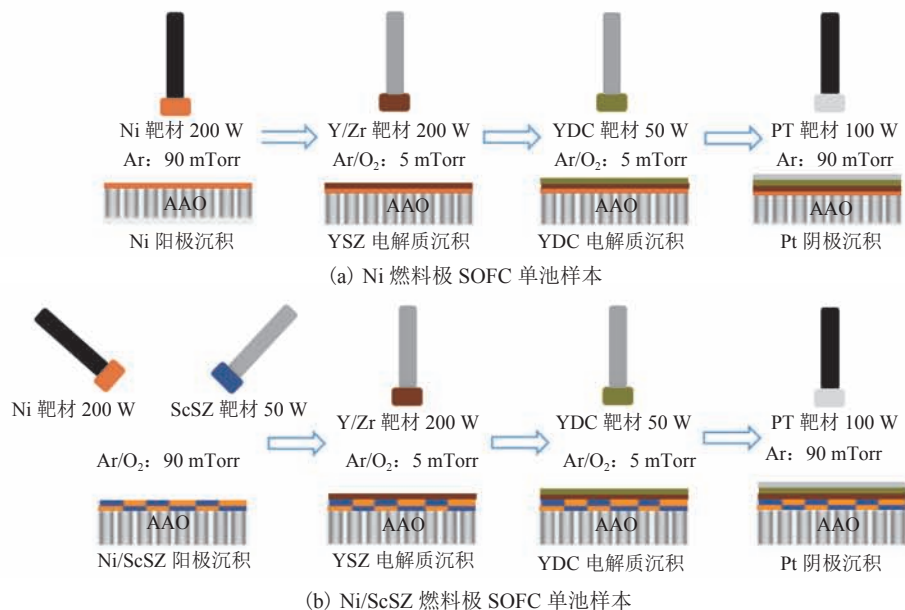


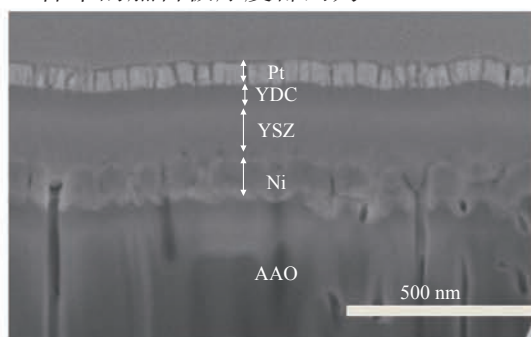
图 1 两个样本准备示意图

Fig. 1 Schematic of preparation process of two samples

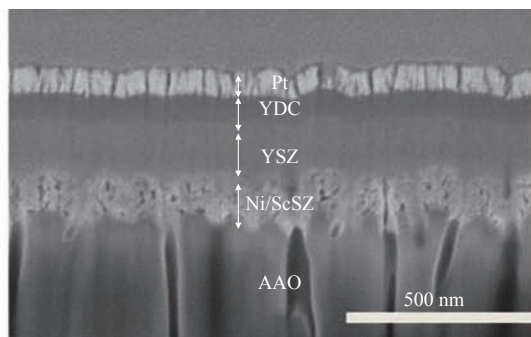
两个样本准备的大体过程。

3 结果及分析

图 2 为本研究制备的两个薄膜 SOFC 样本的聚焦离子束扫描电子显微镜 (FIB-SEM) 图像。由图 2 可知, 两个 SOFC 样本的燃料极和空气极都是多孔的结构, 而 YSZ/YDC 电解质是致密的结构。由于 AAO 没有导电性, 燃料极的厚度对其集电能力非常重要。另外, 由图 2 可确认, 两个 SOFC 样本的燃料极厚度都约为 300 nm。



(a) 纯 Ni 燃料极



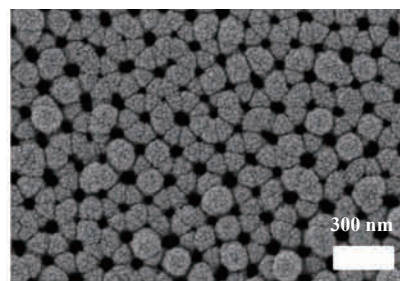
(b) Ni/ScSZ 燃料极

图 2 两个 SOFC 样本的扫描电子显微镜图像

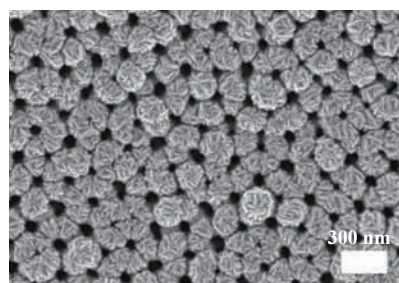
Fig. 2 FIB-SEM images of two SOFC samples

图 3 显示两个样本中, 在 AAO 上沉积的燃料极的表面结构扫描电子显微镜图像。由图 3 可知, 纯 Ni 燃料极和 Ni/ScSZ 燃料极都沿着 AAO 的气孔结构成形。燃料极表面的晶粒是与电解质表面接触的部分, 其大小影响三相界面的面积 (反应面积), 因此被认为是重要的因素^[23-26]。另外, 由图 3 可以确认, 虽然本研究制备的纯 Ni

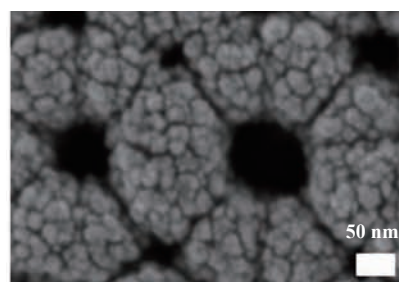
燃料极和 Ni/ScSZ 燃料极表面的晶粒形状不同, 但其平均大小大致相同。



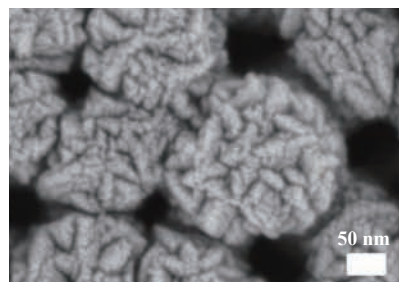
(a) 纯 Ni 燃料极



(b) Ni/ScSZ 燃料极



(c) 图 (a) 放大倍数示意图



(d) 图 (b) 放大倍数示意图

图 3 燃料极表面结构扫描电子显微镜图像

Fig. 3 SEM images of anode surface structure

图 4 为采用 X 射线衍射技术 (XRD) 对沉积的 Ni/ScSZ 燃料极进行晶体特性分析。分析对象为利用反应共同溅射在 AAO 上沉积的 NiO/ScSZ 薄膜。由于还没有运行样本单池, 此时 NiO 没有

被还原。另外, 由于 ScSZ 的量很少 (5 wt%), 所以利用 XRD 监测不到最高点。

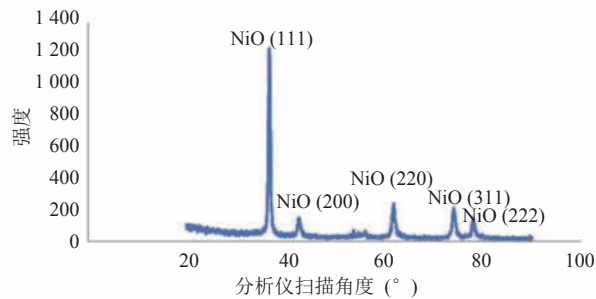
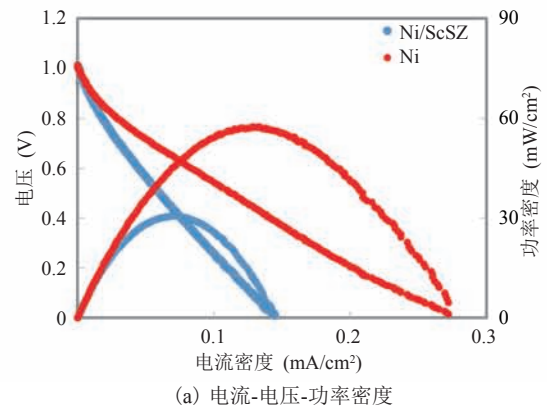


图 4 NiO/ScSZ 燃料极薄膜的 X 射线衍射技术分析结果

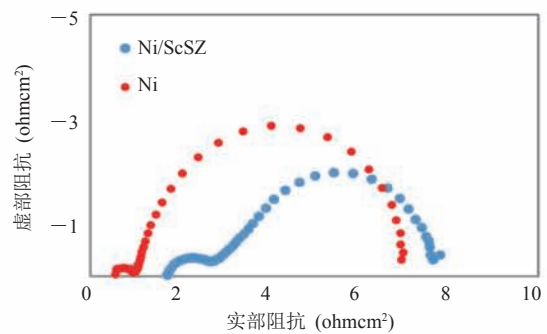
Fig. 4 X-ray diffraction analysis of reactive co-sputtered NiO/ScSZ thin film anode

图 5 为对两个 SOFC 样本的电流-电压-功率密度关系和电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS) 的测量结果 (Solatron Analytical 1260/1287, Hampshire, UK)。实验运行温度为 500°C , 燃料极氢气的流量为 100 sccm, 阴极则直接使用空气。集电时, 将银浆 (Ag paste) 涂抹在燃料极, 并与电线连接, 再将自制的探头接触系统连接到阴极。本文中, SOFC 样本的测试方法及程序参考了我们以往的研究^[27]。与纯 Ni 燃料极相比, Ni/ScSZ 燃料极含有重量百分比为 5 wt% 的 ScSZ, 因此, 起初认为三相界面的面积会增加, SOFC 的性能也会随之提升。但是, 实验结果与预期相反, 即 Ni/ScSZ 燃料极 SOFC 的最大功率密度小于纯 Ni 燃料极 SOFC。从图 5(a) 的曲线上可以看出, 欧姆电阻的影响比较大。为了进一步确认, 在最大功率密度获取点 (0.6 V 直流电压) 分析了两个 SOFC 样本的电化学阻抗谱, 结果如图 5(b) 所示。图 5(b) 中, 曲线的高频区域 (左侧) 与 x 轴的交点表示欧姆电阻的大小, 半圆形状的直径表示极化电阻的大小。可以看出, Ni/ScSZ 燃料极 SOFC 的欧姆电阻比纯 Ni 燃料极 SOFC 增加了 $1.15 \Omega\cdot\text{cm}^2$, 同时, 极化电阻减少了 $0.4 \Omega\cdot\text{cm}^2$ 。这个结果说明 ScSZ 的混合带来了燃料极的 MIEC 效应, 但

由于欧姆电阻的增加幅度大于极化电阻的减少幅度, 因此, SOFC 的最大功率密度还是取决于欧姆电阻的变化。引起上述欧姆电阻变化的原因可能有多种。由于制备 Ni/ScSZ 燃料极的共同溅射工艺中使用 Ar 和 O_2 , 部分 Ni 通过反应溅射, 以 NiO 的形式沉积。这将导致 Ni/ScSZ 燃料极的电子传导电阻的增加。此外, 由于 Ni/ScSZ 沉积层的厚度只有 300 nm, 通常会认为上述现象会被试验时所提供的氢气还原, 但同时还参杂着 ScSZ 的氧化物, 预计平面 (in-plane) 电子导电性比纯 Ni 降低。



(a) 电流-电压-功率密度



(b) 电化学阻抗谱 (EIS) 测量结果

图 5 两个 SOFC 样本的电流-电压-功率密度和电化学阻抗谱 (EIS) 的分析结果

Fig. 5 Current-voltage-power density (I - V - P) and electrochemical impedance spectroscopy results of two SOFC samples

本研究结果显示, 在利用溅射制备 SOFC 的 Ni/ScSZ MIEC 电极时, 其电子导电性能维持多

少是决定 SOFC 性能的因素之一。采用共同溅射时,使用 Ar 代替 Ar 和 O₂ 的反应溅射, Ni 将不会被氧化, 预计 SOFC 的性能会有所提升。如果开发出一种不影响电子传导性、只扩张三相界面面积的共同溅射工艺, 将来单纯靠制备薄膜电极的方法就可以制备出低温运行效率较高的 SOFC。

4 与国内外相似研究的对比分析

燃料电池研究中通常认为, 将电化学反应的催化剂物质和电解质物质混合起来制备 MIEC 燃料极有助于增加发生电化学反应的三相界面的面积, 从而可以提高燃料电池的性能。在薄膜燃料电池领域也是如此。作为薄膜燃料电池基片的一种, AAO 具有整齐的纳米级气孔结构, 从而有益于电化学反应的气体反应物的扩散, 同时, 其具有性能稳定、容易制备等优点^[18,19]。目前在 AAO 基片上沉积 MIEC 燃料极的研究还不多, 研究内容主要侧重于测试这种燃料电池的性能(功率密度、可运行温度等)以及总结影响这种燃料电池性能的因素^[14-17,28]。本研究把重点放在阐明在以往研究中发现 AAO 基片上沉积 MIEC 燃料极的 SOFC 性能比沉积纯物质燃料极的 SOFC 发生退化的原因。最终实验结果发现, 溅射工艺中混杂到燃料极的物质导致欧姆电阻的上升是前述退化的原因。

5 结 论

本研究利用共同溅射制备了 Ni/ScSZ MIEC 燃料极, 并将其性能与纯 Ni 燃料极进行了比较。通过比较两种燃料极的 SOFC 样本的性能发现, 与纯 Ni 燃料极相比, 由于 Ni/ScSZ MIEC 燃料极的三相界面面积增加, 其极化电阻减小。然而, 由于反应溅射产生的 NiO 和 ScSZ 的氧化物的影响, 平面电子传导性能降低, 由此导致欧姆

电阻的上升, 最终导致 SOFC 的性能总体下降。可以得出, 对于溅射薄膜工艺, 通过扩大反应面积来减小极化电阻固然重要, 但同时还要考虑维持平面电子传导性能, 这样才能制备出高性能的 SOFC 燃料极。

参 考 文 献

- [1] O'Hayere R, Cha SW, Collela W, et al. Fuel Cell Fundamentals (2nd ed) [M]. New York: Willey, 2009.
- [2] Singhal SC, Kendall K. High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells [M]. Burlington: Elsevier, 2010.
- [3] Xia C, Wang BY, Cai YX, et al. Electrochemical properties of LaCePr-oxide/K₂WO₄ composite electrolyte for low-temperature SOFCs [J]. Electrochemical Communications, 2016, 77: 44-48.
- [4] Gestel TV, Sebold D, Buchkremer HP. Processing of 8YSZ and CGO thin film electrolyte layers for intermediate- and low-temperature SOFCs [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2015, 35 (5): 1505-1515.
- [5] Yoo S, Jun A, Ju YW, et al. Development of double-perovskite compounds as cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells [J]. Angewandte Chemie (International Edition), 2015, 53(48): 13064-13067.
- [6] Barnett SA. A new solid oxide fuel cell design based on thin film electrolytes [J]. Energy, 1990, 15(1): 1-9.
- [7] Brahim C, Ringuedé A, Gourba E, et al. Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering [J]. Journal of Power Sources, 2006, 156(1): 45-49.
- [8] Huang H, Nakamura M, Su PC, et al. High-performance ultrathin solid oxide fuel cells for low-temperature operation [J]. Journal of Electrochemical Society, 2007, 154(1): B20-B24.
- [9] Shim JH, Chao CC, Huang H, et al. Atomic layer deposition of yttria-stabilized zirconia for solid oxide fuel cells [J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(15): 3850-3854.

- [10] Oh EO, Whang CM, Lee YR, et al. Extremely thin bilayer electrolyte for solid oxide fuel cells (SOFCs) fabricated by chemical solution deposition (CSD) [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(25): 3373-3377.
- [11] Garcia-Garcia FJ, Yubero F, González-Elipe AR, et al. Porous, robust highly conducting Ni-YSZ thin film anodes prepared by magnetron sputtering at oblique angles for application as anodes and buffer layers in solid oxide fuel cells [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(23): 7382-7387.
- [12] Noh HS, Yoon KJ, Kim BK, et al. The potential and challenges of thin-film electrolyte and nanostructured electrode for yttria-stabilized zirconia-base anode-supported solid oxide fuel cells [J]. *Power Sources*, 2014, 247(2): 105-111.
- [13] Jung WC, Kim JJ, Tuller HL. Investigation of nanoporous platinum thin films fabricated by reactive sputtering: application as micro-SOFC electrode [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 860-865.
- [14] Gu YC, Lee YH, Cha SW. Multi-component nanocomposite electrode for SOFCs via thin film technique [J]. *Renewable Energy*, 2014, 65(5): 130-136.
- [15] Jou S, Wu TH. Thin porous Ni-YSZ film as anodes for a solid oxide fuel cell [J]. *Journal of Physics & Chemistry of Solids*, 2008, 69(11): 2804-2812.
- [16] Hayashi K, Yamamoto O, Nishigaki Y, et al. Sputtered $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ -yttria stabilized zirconia composite film electrodes for SOFC [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 98(1): 49-55.
- [17] Yan Y, Sandu SC, Conde J, et al. Experimental study of single triple-phase-boundary and platinum-yttria stabilized zirconia composite as cathodes for micro-solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2012, 206(1): 84-90.
- [18] Lim Y, Hong S, Bae J, et al. Influence of deposition temperature on the microstructure of thin-film electrolyte for SOFCs with a nanoporous AAO support structure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(15): 10199-10207.
- [19] Yu W, Cho GY, Hong S, et al. PEALD YSZ-based bilayer electrolyte for thin film-solid oxide fuel cells [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(41): 415402.
- [20] Kwon CW, Son JW, Lee JH, et al. High-performance micro-solid oxide fuel cells fabricated on nanoporous anodic aluminum oxide templates [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21(6): 1154-1159.
- [21] Etsel TH, Flengas SN. Electrical properties of solid oxide electrolytes [J]. *Chemical Reviews*, 1970, 70(3): 339-376.
- [22] Tsai T, Barnett SA. Increased solid-oxide fuel cell power density using interfacial ceria layers [J]. *Solid State Ionics*, 1997, 97(3-4): 191-196.
- [23] Liang B, Zhang SL, Zhang ZF, et al. Dimensional analysis of Ni-NiO grains at anode/electrolyte interface for SOFC during redox reaction [J]. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2017, 14(4): 543-549.
- [24] Khan MS, Wahyudi W, Lee SB, et al. Effect of various sintering inhibitors on the long term performance of Ni-YSZ anodes used for SOFCs [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(35): 11968-11975.
- [25] Brus G, Iwai H, Sciazko A, et al. Local evolution of anode microstructure morphology in a solid oxide fuel cell after long-term stack operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 288: 199-205.
- [26] Sebdani MM, Baniassadi M, Jamali J, et al. Designing an optimal 3D microstructure for three-phase solid oxide fuel cell anodes with maximal active triple phase boundary length (TPBL) [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(45): 15585-15596.
- [27] Park J, Paek JY, Chang I, et al. Pulsed laser deposition of Y-doped BaZrO_3 thin film as electrolyte for low temperature solid oxide fuel cells [J]. *CIRP Annals-Manufacturing Technology*, 2013, 62(1): 563-566.
- [28] Kang S, Chang I, Kim YB, et al. Influence of a platinum functional layer on a Ni- $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ anode for thin-film solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 2015, 33(5): 05E120.