

SOFC 关键材料电化学表征方法

樊丽权^{1,2}, 赵二庆¹, 高克卿¹, 熊岳平¹

(1. 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001;

2. 齐齐哈尔大学材料科学与工程学院, 黑龙江齐齐哈尔 161006)

[摘要] 固体氧化物燃料电池(SOFC)是全固态的化学发电装置,其构成材料固体氧化物对 SOFC 性能的影响尤为重要。本文从材料对 SOFC 电化学性能影响的视角出发,立足电化学、固体电化学的基本原理,概述了 SOFC 构成材料的电化学表征方法,并将一些研究积累赘述文中,希望有利于材料的进一步研究。

[关键词] 固体氧化物材料;直流极化;交流阻抗;SOFC

[中图分类号] TM911.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2013)02-0050-07

1 前言

固体氧化物燃料电池(SOFC)是由固体电解质、阳极(燃料极)、阴极(空气极)、连接体或双极板和密封材料等组成的将化学能直接转化成电能的全固态化学发电装置。它是一种具有高能转化率、低噪声、少污染的清洁高效的能源系统。欧洲、美国和日本等发达地区和国家很早就开始研究 SOFC,如 Siemens Westinghouse 公司早在 20 世纪 60 年代就开始研究 SOFC^[1];我国 SOFC 的研究起步较晚,于 20 世纪 90 年代才开始 SOFC 的研究工作。当今,欧洲、美国和日本等发达地区和国家 SOFC 开始进入商品化阶段,家庭用小型 SOFC 已开始实证运行。然而,使用过程中 SOFC 的性能衰减问题又成为亟待解决的课题。影响 SOFC 性能的因素大体可分为工艺、设计和材料 3 大方面^[2],其中构成材料对 SOFC 性能的影响尤为重要。本文从材料对 SOFC 电化学性能影响的视角出发,概述了 SOFC 构成材料的电化学表征方法。

2 O²⁻离子、电子传导性研究

既具有离子传导性又具有电子传导性的物质称为混合导体。一些金属的卤化物和氧化物等

离子晶体就具有混合传导特性。Wagner 对混合导体进行了全面研究,建立了 Wagner 理论^[3]。SOFC 所用的固体电解质材料及一些阴极材料等同时具有 O²⁻离子传导和电子传导特性,都可以看成混合导体,可依据 Wagner 理论研究其传导性能。Kudo T 和 Fueki K 对具有固体混合传导性的导体进行了深入细致的研究^[4]。

在固体混合导体中,在电场的作用下,浓度梯度为零的多种荷电粒子移动单位体积时,其中荷电粒子 i 的个数为 n_i ,电荷为 Z_i ,淌度为 $u_i(\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s}))$,电场强度为 $\partial\phi/\partial x(\text{V}/\text{m})$,电荷的迁移量 $j_i(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1})$,则有

$$j_i = -n_i u_i \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (1)$$

因此,电流密度 J_i 为

$$J_i = Z_i e \cdot j_i = -Z_i e n_i u_i \frac{\partial\phi}{\partial x} \quad (2)$$

又因为电导率 σ_i 为

$$\sigma_i = Z_i e n_i u_i \quad (3)$$

且有多种类电荷存在,则总电导率 σ_i 为

$$\sigma_i = \sum_i \sigma_i \quad (4)$$

就 O²⁻离子、电子混合导体而言,其总电导率为 O²⁻离子电导率 $\sigma_{\text{O}^{2-}}$ 与电子电导率 σ_e 之和。电导

[收稿日期] 2012-11-13

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划“973 计划”资助项目(2012CB215403);国家自然科学基金资助项目(51072040)

[作者简介] 熊岳平(1963—),男,吉林九台市人,教授,主要研究方向为电化学、固体氧化物燃料电池材料;E-mail: ypxiong@hit.edu.cn

率可通过电化学方法测得,为了便于理解电导率的测量方法,这里简单介绍其电化学原理。

固体内荷电粒子的移动包括浓度梯度引起的扩散过程和电场作用引起的迁移过程。对于浓度梯度引起的扩散过程,依据 Fick 第一定律,荷电粒子的流量 j 为

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (5)$$

对此, Einstein 和 Hartley 依据浓度与化学电位的关系,提出了扩散的驱动力是化学电位 μ_i , 则荷电粒子的流量 j_i 为

$$j_i = -C_i B_i \left(\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right) \quad (6)$$

其中

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial x} = RT \left(\frac{\partial \ln r_i + \ln C_i}{\partial x} \right) = RT \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln C_i} \right) \left(\frac{\partial \ln C_i}{\partial x} \right) \quad (7)$$

$$= RT \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln C_i} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right)$$

则

$$\begin{aligned} j_i &= -C_i B_i \left(\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right) = -C_i B_i \frac{1}{N} \left\{ RT \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln C_i} \right) \cdot \left(\frac{1}{C_i} \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \right\} \\ &= -B_i \frac{R}{N} T \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln C_i} \right) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \\ &= -B_i k T \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln C_i} \right) \cdot \frac{\partial C_i}{\partial x} \end{aligned} \quad (8)$$

由此可得

$$D_i = B_i k T \left(1 + \frac{\partial \ln r_i}{\partial \ln C_i} \right) \quad (9)$$

$$D_i = B_i k T \quad (10)$$

式中, r_i 为常数, 对于理想溶液 $r_i=1$; B_i 为绝对淌度。对于电场作用引起的迁移过程, 由于产生的能量梯度为 $Z_i(\partial\phi/\partial x)$, 则迁移量 j_i (mol/(cm²·s)) 为

$$j_i = -C_i B_i \left(Z_i e \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (11)$$

电流密度 J_i 为

$$J_i = Z_i e N \cdot j_i = Z_i F \cdot j_i \quad (12)$$

$$J_i = -C_i B_i Z_i^2 F e \frac{\partial \phi}{\partial x} = -\sigma_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (13)$$

由于 $\sigma_i = C_i B_i Z_i^2 F e$, 且 $B_i = D_i/(kT)$, 则

$$B_i = \frac{D_i}{kT} = \frac{\sigma_i}{C_i Z_i^2 F e} \quad (14)$$

从而得到了电导率与扩散系数的重要关系。

荷电粒子或因扩散或因电场的作用发生流动, 其总体上是能量梯度驱动的。荷电粒子迁移流动的一般式应为

$$\begin{aligned} j_i &= -C_i B_i \left(\frac{1}{N} \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \right) - C_i B_i \left(Z_i e \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \\ &= -\frac{C_i B_i}{N} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_i + Z_i N e \phi) \\ &= -\frac{C_i B_i}{N} \frac{\partial}{\partial x} (\mu_i + Z_i F \phi) \\ &= -\frac{C_i B_i}{N} \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

因此, 电流密度为

$$J_i = Z_i F \cdot j_i = -C_i B_i Z_i e \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial x} \right) = -\frac{\sigma_i}{Z_i F} \left(\frac{\partial \eta_i}{\partial x} \right) \quad (16)$$

由此可知, 为求得电导率, 必须测量该荷电粒子电化学电位梯度 $\frac{\partial \eta_i}{\partial x}$ 及电流。

电导率可依据式(16)的关系, 采用电化学直流测量方法测量材料的电导率。

2.1 直流法测量总电导率

对于固体材料, 可采用如图 1 所示的直流法测量电导率。依据电导率与荷电粒子电化学电位梯度及电流电极的关系可以得出电导率与测试电流 (I) 和电压 (V) 的关系

$$\sigma = \left(\frac{L}{S} \right) \left(\frac{I}{V} \right) \quad (17)$$

式中, S 为面积; L 为厚度。

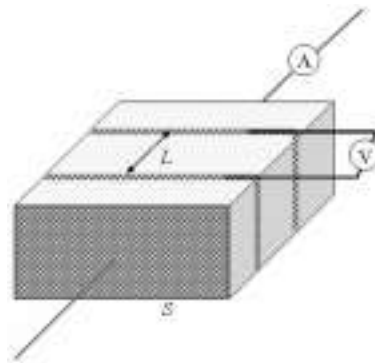


图 1 电导率的直流测量方法

Fig.1 DC measurement method of electrical conductivity

如果测量的是 O²⁻ 离子电子混合传导性固体氧化物材料, 则测得的电导率为包括 O²⁻ 离子电导率和电子电导率两个部分的总电导率。这时电极一般为 Pt 多孔电极 (Pt 网为集流体, Pt 丝为导线)。根据测量温度, 也可使用 Ag、Au 多孔电极。Pt 多孔电极是由 Pt 膏涂布后经 800~1 000 °C 烧制而成的。Pt 膏涂布的厚度及 Pt 膏的添加成分等会影响电极的多孔性, 进而影响电导率的测试。为此, 制备良好的 Pt 多孔电极, 保证平面方向的电子传导, 并防止电

极以及电极与材料界面的氧传输受阻至关重要。而在氧分压很低的环境下,氧的传输成为控制步骤时,电导率就难以被准确测量。当然,对于单纯的电子导体,由于电极与材料界面不存在物质传输,所以采用Pt致密电极是可以准确测量其电导率的。为了准确地测量离子电子混合导体的总电导率,可以采用交流阻抗方法。

2.2 交流阻抗法测量总电导率

交流阻抗法是指通过控制电化学系统的电流(或系统的电势)在小幅度的条件下随时间按正弦规律变化,同时测量相应的系统电势(或电流)的变化,或者直接测量系统的交流阻抗(或导纳)^[5]。电化学阻抗谱(EIS)多用于在某一恒定极化条件下,特别是在平衡电势的条件下,研究电化学系统的交流阻抗随频率的变化关系。从获得的交流阻抗数据,可以根据电极的模拟等效电路,计算相应的电极反应参数。若将不同频率交流阻抗的虚数部分(Z'')对其实数部分(Z')作图,可得虚、实阻抗(分别对应于电极的电容和电阻)随频率变化的曲线。图2为固体电解质 $ZrO_2-Y_2O_3$ 在温度 $490\text{ }^\circ\text{C}$, 氧分压 10^{-2} atm ($1\text{ atm}=1.013\ 25\times 10^5\text{ Pa}$) 时的电化学阻抗谱,其中 R_1 为电解质欧姆阻抗, R_2 为电解质的晶界阻抗, R_3 为电极/电解质间阻抗^[6]。 $ZrO_2-Y_2O_3$ 总阻抗 $R=R_1+R_2$, 其总电导率如式(18)所示,是 O^{2-} 离子电导率与电子电导率的总和。

$$\sigma = \left(\frac{L}{S} \right) \left(\frac{1}{R} \right) \quad (18)$$

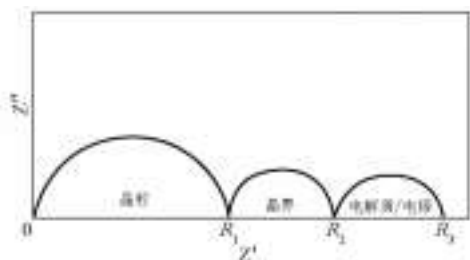


图2 固体电解质 $ZrO_2-Y_2O_3$ 电化学阻抗谱
Fig.2 The schematic diagram of electrochemical impedance spectra of solid electrolyte $ZrO_2-Y_2O_3$

利用交流阻抗法测量 O^{2-} 离子电子混合传导性固体氧化物材料的电导率时,同样可以使用Pt多孔电极。Kawada T等^[7]研究表明,对于离子电子混合传导性材料,即便使用极化电极,也能使用交流阻抗法准确测量其电导率。因此,推荐采用交流阻抗法测量总电导率。

2.3 直流极化法测量电子电导率

离子电子混合导体的电子电导率测试已有成熟的方法,即利用如图3所示的Hebb-Wagner离子阻塞电极的直流极化法。对于高温 O^{2-} 离子电子混合传导性固体氧化物材料的电子电导率的测试,如何实现 O^{2-} 离子阻塞至关重要。

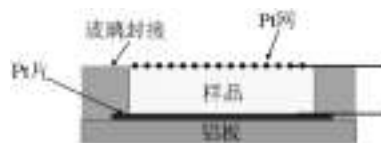


图3 Hebb-Wagner离子阻塞电极的直流极化测量法
Fig.3 DC polarization test method of Hebb-Wagner ion blocking electrode

张艳红等^[8]采用电镀铜的方法制备了 O^{2-} 离子阻塞电极(氧离子不可逆电极)来阻断氧离子的传导。测量时,在两电极上加入一个电压,作为负极的阻塞电极,其界面上原有的 O^{2-} 离子将通过样品迁移至正极被抽出,由于没有 O^{2-} 离子源,所以 O^{2-} 离子电流逐渐下降,最终 O^{2-} 离子电流降为零,这时的电流只由电子或电子空穴产生。根据此时的外加直流电压,通过导体的稳定电流值得到电阻值,从而计算出电子电导率。

Wiemhoefer H D等^[9]利用玻璃堵封Pt微电极制备 O^{2-} 离子阻塞电极,如图4所示, Cu_2O/CuO 为 O^{2-} 离子传输电极。利用该电极测试了固体氧化物 $(Ce_xZr_{1-x})_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ ($x=0.7, 0.8, 0.9$) 的电导率。然而,测试得到的电导率随氧分压的不规律变化表明玻璃堵封尚未彻底阻断氧的渗入。

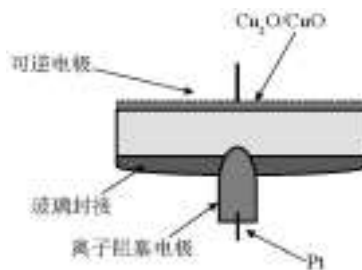


图4 Wiemhoefer H D玻璃堵封Pt的 O^{2-} 离子阻塞电极
Fig.4 O^{2-} ion blocking electrode of Wiemhoefer H D glass seal Pt

Xiong Y P等^[10-13]改进了Hebb-Wagner离子阻塞电极,研制了如图5所示的极化电池用来测试电子电导率。其测量原理如图6a所示,电流随时间变化如图6b所示,当施加电压时,电流迅速减小并很快

趋于稳定。这使体系达到平衡状态时,施加电压与体系中电子的电化学势相等,与体系中氧的化学势相等。此时, O^{2-} 离子传输为零,即 $I_{ion}=0$,通过材料的电流只是电子电流。

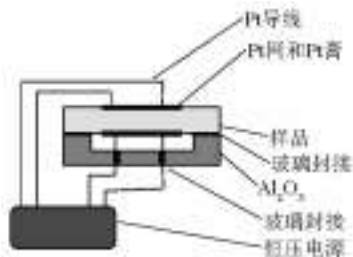


图5 离子阻塞电池的直流极化测量法

Fig.5 DC polarization test method of ion blocking cell

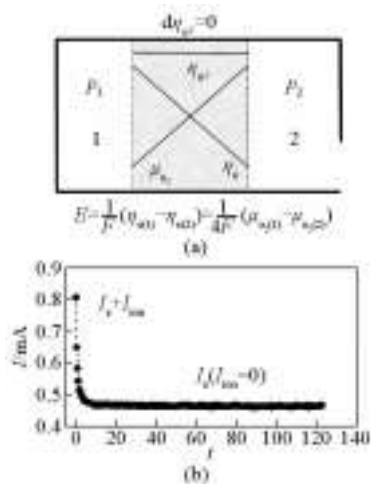


图6 直流极化测量的原理(a)及电流变化(b)

Fig.6 The mechanism (a) and current variation (b) of DC polarization measurement

依据电导率与荷电粒子电化学电位梯度及电流的关系[式(16)]即可得

$$J_{O^{2-}} = \frac{1}{2F} \sigma_{O^{2-}} \frac{\partial \eta_{O^{2-}}}{\partial x} = \frac{1}{2F} \sigma_{O^{2-}} \frac{\partial(\mu_o + 2\eta_e)}{\partial x} = 0 \quad (19)$$

因此

$$J_e = \frac{1}{F} \sigma_e \frac{\partial \eta_e}{\partial x} = -\frac{1}{2F} \sigma_e \frac{\partial \mu_o}{\partial x} \quad (20)$$

对上式进行积分可得

$$\int_0^L J_e dx = \frac{1}{F} \int_{\eta_{e(2)}}^{\eta_{e(1)}} \sigma_e d\eta_e = -\frac{1}{2F} \int_{\mu_{o(2)}}^{\mu_{o(1)}} \sigma_e d\mu_o \quad (21)$$

因此

$$J_e \approx -\frac{1}{2FL} \sigma_e d\mu_o = -\frac{1}{2FL} \sigma_e (-2F dE_{app}) = \frac{1}{L} \sigma_e dE_{app} \quad (22)$$

由于 $J_e = \frac{I}{A}$,则有 $\sigma_e = \frac{L}{A} \left(\frac{dI}{dE_{app}} \right)$ 。

式中, L 为样品厚度; A 为电极面积; E_{app} 为施加电压;

I 为稳定电流。

由此可知,根据电极面积、材料厚度、施加电压与稳定电流的变化关系,可求得电子电导率。图7为 $Ce_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ (YDC)和 $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ (GDC)的电子电导率与氧分压的关系^[11,12]。结果表明电子空穴的电导率与氧分压的1/4次方成正比,电子的电导率与氧分压的-1/4次方成正比,这与固体氧化物 O^{2-} 离子电子混合传导理论相一致。

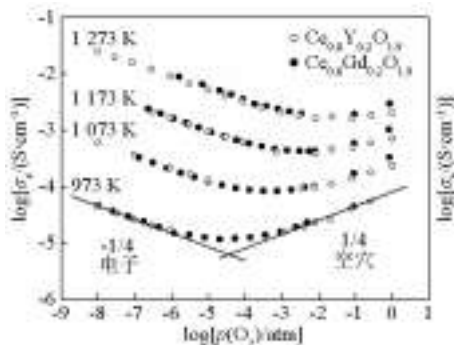


图7 YDC,GDC的电子电导率与氧分压的关系

Fig.7 Interrelation of YDC and GDC electronic conductivity and oxygen partial pressure

3 电极行为研究

固体电解质与电极构成的电池系统,其电极反应一般是利用端电压和电流或电流密度的关系来描述的,电压-电流的关系是电极性能的尺度,也是电极上的反应速度、反应量的尺度。为了研究电极反应,有如图8所示的2电极和3电极方法,其中RE为参比电极,CE为对电极,WE为工作电极。可根据材料的需要选择合适的制备电极体系。

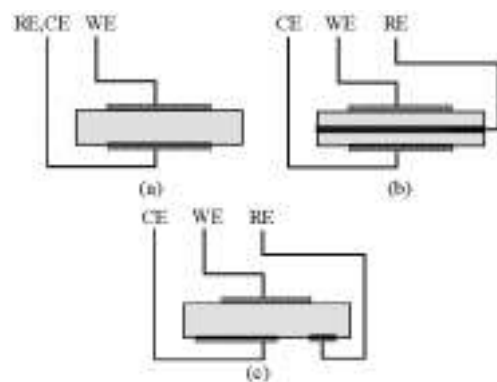


图8 电极反应测量体系

Fig.8 Test system of electrode reactions

3.1 稳态极化曲线的测定

固体电解质与电极构成的电池系统与水溶液电解质体系一样,可以实现稳态极化曲线的测定,

图9为Pt/La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/ZrO₂-Y₂O₃(YSZ)/Pt(半电池)的直流测量的3电极体系及测量结果^[14]。由图9可知,当电极反应速度小时,从电极表面到内部电解质表面的氧分压是一致的。电流密度增大,氧的吸附和电极表面迁移等就成为电极反应的速度控制步骤。氧分压越低,该表现越明显,如图9b所示。与溶液体系相同,在平衡电势附近可获得电极极化电阻及交换电流,用以研究电极过程动力学性能。值得注意的是,对于水溶液电解质的3电极体系,在进行稳态极化曲线测量时,通常使用鲁金(Luggin)毛细管等措施可以尽可能地减小(甚至忽略)溶液的欧姆压降。而对于固体电解质的3电极体系的稳态极化曲线测量,其固体电解质的欧姆压降却难以消除。

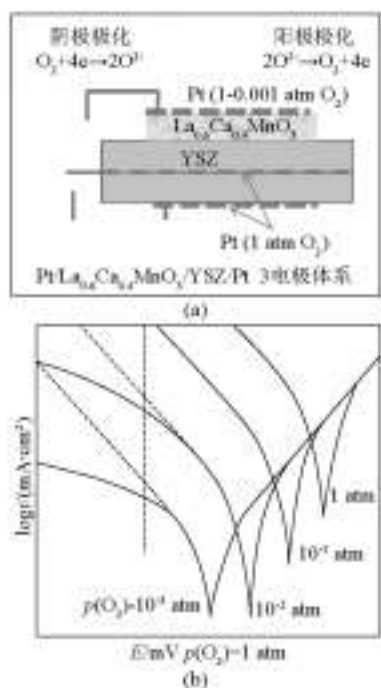


图9 Pt/La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/YSZ/Pt直流测量的原理(a)和结果示意图(b)

Fig.9 The schematic diagram of DC test principle (a) and test results (b) of Pt/La_{0.6}Ca_{0.4}MnO₃/YSZ/Pt

3.2 交流阻抗法测量电极反应阻抗

交流阻抗技术可以测量总电导率,也是研究电极性能的有效方式之一。如图2所示^[6],在较低温度时,ZrO₂-Y₂O₃的电化学阻抗包括电解质欧姆阻抗、电解质的晶界阻抗、电极/电解质间阻抗(电极反应阻抗)3部分。然而在较高温度测试时,只获得如图10所示的阻抗谱。图10a为等效电路;图10b为复数平面图(Nyquist图),其中R₀为电解质阻抗,R为电极反应阻抗,C为容抗,半圆部分在高频区,对应

的是电子转移限制过程,半圆越大,电阻就越大,后面的低频范围对应的是扩散限制过程;图10c为Bode图,即用logZ、相角(φ)对频率(ω)作图,图谱中同时表示了阻抗与频率、相移与频率的关系。就SOFC体系而言,交流阻抗法主要用于阴极(空气电极)研究。

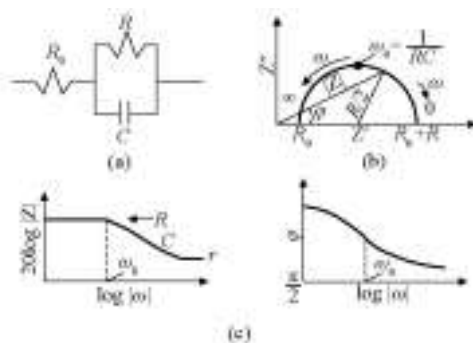


图10 交流阻抗谱

Fig.10 AC impedance spectra

SOFC的阴极过程如图11所示,包括:①外部供给的分子状态O₂向电极的扩散迁移过程;②分子状态的O₂在电极表面的吸附和解离为O原子的过程;③O原子向反应场所(三相界面)迁移的过程;④O原子与电子在三相界面反应生成O²⁻的过程;⑤、⑤'分子状态O₂在电极表面反应生成O²⁻的过程;⑥电极与电解质间O²⁻转移过程。这些步骤具有不同的时间常数,在阻抗谱上表现出不同特征。通过控制温度、氧分压、电极微观结构等影响电极反应过程的因素,在阻抗谱上会得到不同形状、不同大小的频率响应变化。

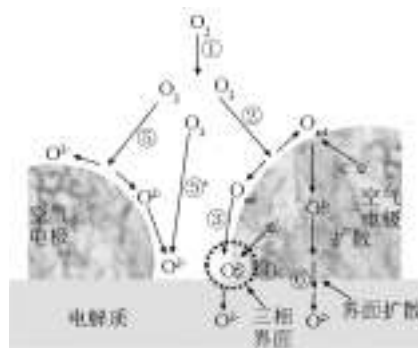


图11 SOFC的阴极反应过程

Fig.11 Cathode reaction process of SOFC

Zhao Erqing等^[14]利用交流阻抗技术研究了颗粒La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃(LSCF)、一维纳米LSCF的阴极性能。半电池测试如图12a所示,一维纳米棒状LSCF阴极的阻抗弧较大,由高低频两个弧组成(如

图 12b 中曲线 a 所示)。根据 Leng 等^[15]所述,高频弧源于氧离子的传输,而低频弧归因于氧的解离吸附和氧中间物种的表面扩散,对于一维纳米棒状 LSCF 阴极,电极与电解质的接触面积较小,限制了三相界面(电极-电解质-气体界面)的电极反应,导致三相界面上氧中间物种的数目减少,因此一维纳米棒状 LSCF 阴极阻抗谱上出现了一个较大的低频弧;与一维纳米 LSCF 阴极相比,纳米颗粒状 LSCF 阴极的阻抗谱由一个较小的弧组成(如图 12b 中曲线 b 所示),原因是纳米颗粒状 LSCF 阴极与电解质接触很紧密,三相界面(电极-电解质-气体界面)的长度较大,三相界面上氧中间物种的数目较多,因此在纳米颗粒状 LSCF 阻抗谱上未出现低频弧。

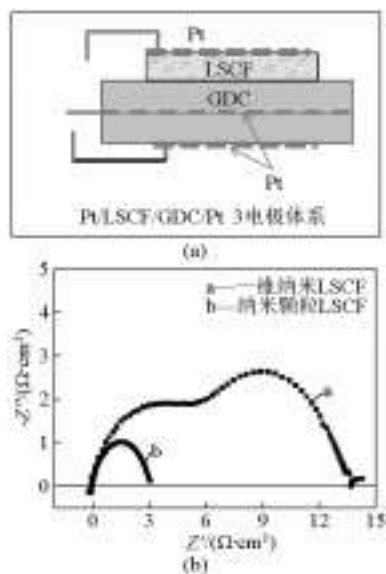


图 12 Pt/LSCF/GDC/Pt 的交流阻抗测量原理 (a) 和测量结果 (b)

Fig.12 AC resistance test principle (a) and test results (b) of Pt/LSCF/GDC/Pt

电极长期稳定性的研究十分重要,直流极化与交流阻抗测试常常被同时采用。例如, Lee 等^[16]制备了 LSCF-SDC/SDC/LSCF-SDC 结构的对称电池,并研究了电池的长期稳定性。在 650 °C 下,给对称电池施加金字塔状的循环电流,电流密度从 0.2 A/cm² 变化到 1 A/cm²,每个循环周期持续 30 min,记录了电极极化电阻随测试时间的变化情况。实验结果表明,随着时间的增加,电极的极化电阻不断增加,经过 60 h 循环后,电池的极化电阻值增加了 146%,电极极化电阻显著增加的原因是:在热和电化作用下,LSCF 相变大,降低了三相界面长度,减少了反应的接触面积,增加了电极的极化电阻。

4 电池性能研究

SOFC 单电池性能研究可采用如图 13 所示的电极系统。阳极侧因使用燃料气体,需要严格密封。燃料气体的微小泄漏都会影响电池性能的研究。通常在氮气保护的条件下,温度升至玻璃软化温度时进行密封,监视升温过程的开路电压变化,初步检查电池是否密封。然后通入水蒸气加湿氢气,计算测试温度下的阳极侧氧分压。空气极的氧分压为 0.21 atm,从而可计算单电池理论开路电压。当实际测量得到的开路电压不随燃料气体流量的变化而变化且与理论一致时,证明阳极密封达到测试要求。利用电化学工作站的电化学方法进行测量,可获得 SOFC 最重要的参数,如电池的开路电压 (OCV)、输出电压、输出电流密度、输出功率密度和电池效率等。SOFC 的电化学测量方法中,能最简单明了地反映电池性能的就是电流-电压关系,其测试在恒电流(或恒电压)系统中进行,固定电流(或电压)值不变,测量相应的输出电压(或电流)值,然后逐步改变电流(或电压)的数值,就可以得到电压与电流的输出曲线。

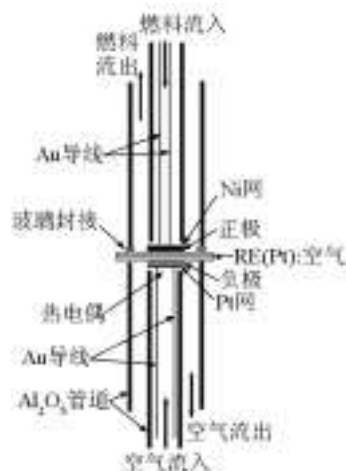


图 13 SOFC 单电池测试

Fig.13 SOFC single cell test

当然,SOFC 单电池同样可以通过交流阻抗和各种直流极化测试来研究电极、电池的性能,特别是电池的稳定性,引起人们越来越多的关注。例如, Park K 等^[17]制备了 NiO-CGO91/CGO91/PSCF3737 结构的单电池,其阳极与电解质在 1 500 °C 下共烧,阴极在 1 200 °C 下烧结,氢气的流速为 100 mL/min,空气的流速为 100 mL/min,在 600 °C、电流密度为 0.382 A/cm² 的条件下,测试了电池的长期稳定性。

实验结果表明,随着测试时间的增加,电池的输出电压与功率不断降低,造成这种现象的原因是阴极与电解质热膨胀程度的差别,导致阴极与电解质间产生隔裂。因此减少了反应的场所,增加了电极与电解质的界面电阻,加速了电池输出电压的衰减。

5 结语

近年来,SOFC的实用性研究发展很快,家庭用小型SOFC相继投入市场,但其性能的衰减问题亟待解决。SOFC的构成材料固体氧化物等对SOFC性能影响尤为重要。毫无疑问,最大限度地提高材料自身的热力学稳定性很有意义。为了研究SOFC在工作状态下的长期稳定性,也需要在模拟SOFC发电装置的整体环境及其工作状态下,采用电化学表征方法深入研究构成材料自身以及材料界面间的长期稳定性。

参考文献

- [1] 高桥武彦. 燃料电池 [M]. 窦方亮, 熊岳平译. 长春: 吉林大学出版社, 1994.
- [2] 高克卿, 刘晓天, 赵二庆, 等. 浅析SOFC性能衰减的材料因素 [J]. 电化学, 接收.
- [3] Wagner C. Thermodynamics and kinetics [C]// Proc. Intern. Comm. Electrochem., 7th meeting, Lindau, 1952. Butterworth, 1957, 7: 361.
- [4] Kudo T, Fueki K. Solid State Ionics [M]. Tokyo: Kodansha Ltd., 1990.
- [5] 贾铮, 戴长松, 陈玲. 电化学测量方法 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [6] 田川博章. 固体氧化物燃料电池与地球环境 [M]. 东京: アグネ承风社, 1998.
- [7] Kawada T, Yokokawa H, Dokiya M. Ionic conductivity of montmorillonite/alkali salt mixtures [J]. Solid State Ionics, 1988, 28-30(1): 210-213.
- [8] 张艳红, 李福桑, 张文, 等. Mg-PSZ 固体电解质电性能研究 [C]// 第十二届中国固态离子学学术会议论文集. 2004, 10, D13.
- [9] Wiemhoefer H D, Dogan M, Luebke S, et al. New results for electron transport, chemical diffusion and stability of solid oxygen ion conductors [C]// Knauth P, Tarascon J M, Traversa E, et al. Materials research society symposium proceedings. Cambridge: Cambridge University Press, 2003, 756: 455-466.
- [10] Xiong Y P, Yamaji K, Sakai N, et al. Electronic conductivity of ZrO_2 - CeO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions [J]. Journal of Electrochemical Society, 2001, 148 (12): 489-492.
- [11] Xiong Y P, Yamaji K, Horita T, et al. Electronic conductivity of 20 mol% $Y_2O_{1.5}$ doped CeO_2 [J]. Journal of Electrochemical Society, 2002, 149(11): 450-454.
- [12] Xiong Y P, Yamaji K, Horita T, et al. Hole and electron conductivities of 20 mol%- $REO_{1.5}$ doped CeO_2 ($RE=Yb, Y, Gd, Sm, Nd, La$) [J]. Journal of Electrochemical Society, 2004, 151 (3): A407-A412.
- [13] Xiong Y P, Yamaji K, Kishimoto H, et al. Electronic conductivity of ZrO_2 - CeO_2 - $YO_{1.5}$ solid solutions in a wide range of temperature and oxygen partial pressure [J]. Journal of Electrochemical Society, 2006, 153(12): A2189-A2204.
- [14] Zhao Erqing, Jia Zheng, Zhao Li, et al. One dimension $La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-z}/Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{1.9}$ nanocomposite cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of Power Sources, 2012, 219: 133-139.
- [15] Leng Y J, Chan S H, Khor K A, et al. Performance evaluation of anode-supported solid oxide fuel cells with thin film YSZ electrolyte [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29: 1025-1033.
- [16] Lee S, Song H S, Hyuna S H, et al. LSCF-SDC core-shell high-performance durable composite cathode [J]. Journal of Power Sources, 2010, 195(1): 118-123.
- [17] Park K, Yu S, Bae J, et al. Fast performance degradation of SOFC caused by cathode delamination in long-term testing [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35: 8670-8677.

Electrochemical characterization methods of the key materials for SOFC

Fan Liquan^{1, 2}, Zhao Erqing¹, Gao Keqing¹, Xiong Yueping¹

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

[Abstract] Solid oxide fuel cells (SOFCs) are the solid-state devices for generating electricity from the chemical energy. The effect of solid oxide materials on the performance of SOFC is especially important. From the influence of materials on electrochemical performance of SOFC, this paper summarizes electrochemical characterization methods for the composition materials of SOFC briefly based on the fundamentals of electrochemistry and solid electrochemistry. Some research experience is also included in the paper, which can facilitate the further research of materials.

[Key words] solid oxide materials; direct current polarization; alternating current impedance; solid oxide fuel cell