

固体氧化物燃料电池的电解质及电极材料的电导率研究方法

贺贝贝, 潘鑫, 夏长荣

(中国科学技术大学, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

[摘要] 论述了晶体材料,重点是固体氧化物燃料电池组件的导电机理,介绍了影响电导率的几个因素。针对不同的电解质和电极材料,讨论了几种常用的测量电解质和电极总电导率、电子电导率以及离子电导率的方法,并指出在测量中需要注意的问题。

[关键词] 导电机理;电解质;电极;电导率;固体氧化物燃料电池

[中图分类号] TM911.4 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1009-1742(2013)02-0057-09

1 前言

材料的电导性能是决定其用途的一个重要因素。例如,固体氧化物燃料电池(SOFC)的电解质必须具有足够高的氧离子电导率,而电子电导率必须很小;相反,SOFC电极材料应同时具有较高的电子电导率和一定的离子电导率。因此,材料电导性能的测定和研究具有重要意义。

2 晶体材料的导电机理

在外加电场的影响下,材料中的电子或带电荷的离子定向移动产生电流。稳定的氧化锆(ZrO_2)是目前使用最广泛的SOFC电解质材料^[1],其晶体结构存在一定的氧离子空位,因此,氧化锆系列固体电解质是以氧离子空位作为载流子进行导电的。要提高其电导率,必须要有足够多的氧离子空位,且氧离子的迁移活化能较低。由于立方晶型和四方晶型的 ZrO_2 晶胞的空隙较大,因此有利于提高电解质导电能力。在 ZrO_2 中添加 Y_2O_3 、 CaO 等化合物作为稳定剂,既可以提高电解质中载流子即氧离子空位的浓度,又可以使 ZrO_2 形成稳定的四方或立方晶体^[2, 3]。

晶体的离子电导可以分为两大类。第一类源

于晶体点阵中基本离子的运动,称为离子固有电导或本征电导。这种离子随着自身热振动的加剧而离开晶格阵点,形成热缺陷。热缺陷的浓度随温度的升高而增大,因此本征电导率 σ_s 与温度的关系可用式(1)表示

$$\sigma_s = A_s \exp\left(\frac{-E_s}{KT}\right) \quad (1)$$

式中, A_s 与 E_s 均为材料的特性常数; K 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度。 E_s 与可迁移的离子从一个空位跳到另一个空位的难易程度有关,通常称为离子激活能(或活化能);而 A_s 取决于可迁移的离子数,即离子从一个空位移动到另一个空位的距离以及有效的空位数目。

第二类离子电导是由结合力比较弱的离子运动造成的,这些离子主要是杂质离子,因而称为杂质电导。杂质离子载流子的浓度取决于杂质的数量和种类。因为杂质离子的存在,不仅增加了电流载体数量,而且使点阵发生畸变,杂质离子离解活化能变小。在低温下,离子晶体的电导主要由杂质载流子浓度决定。由杂质引起的电导率可以用式(2)表示

$$\sigma = \frac{A_2}{T} \exp\left(-\frac{B_2}{T}\right) \quad (2)$$

[收稿日期] 2012-11-16

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划“973计划”资助项目(2012CB215403)

[作者简介] 夏长荣(1966—),男,安徽庐江县人,教授,主要研究方向为固体氧化物燃料电池;E-mail:xiacr@ustc.edu.cn

式中, A_2 与 B_2 均为材料的特性常数。对于材料中存在多种载流子的情况,材料的总电导率可以看成是各种电导率的总和。对于氧空位型氧离子导体,电导率与氧空位浓度 $[V_{O}^{\bullet}]$ 的关系可以表示为

$$\sigma = \frac{A_2}{T} [V_{O}^{\bullet}] (1 - [V_{O}^{\bullet}]) \exp\left(-\frac{B_2}{RT}\right) \quad (3)$$

式中, R 为理想气体常数。由此可知,电导率与杂质(掺杂物质)浓度密切相关,并且在某一浓度下取得极值。图1所示为典型的电导率与掺杂量的关系,表明了氧化锆、氧化铈和氧化铈电解质的电导率与氧化钇掺杂量之间的关系。

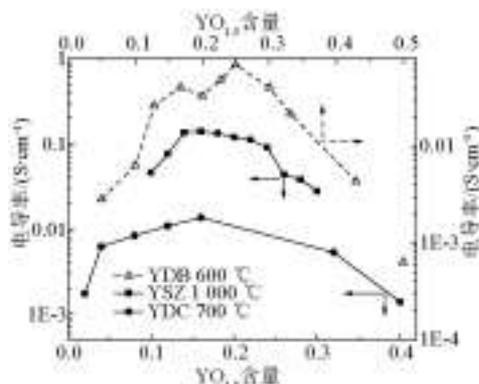


图1 氧化钇掺杂量对电导率的影响^[4]

Fig.1 Composition dependence of conductivity with yttria content^[4]

注:YSZ为氧化钇稳定的氧化锆;YDC为氧化钇掺杂氧化铈;YDB为氧化钇稳定的氧化铈

3 影响晶体电导率的因素

3.1 晶体结构

活化能的大小由晶体间各粒子的结合力决定。一般情况下,离子半径越小,电价越高,堆积愈紧密,其活化能越大,其电导率也就越低。以氧化锆为例,在相同条件下,单斜相氧化锆比四方以及立方相的氧化锆电导率都低。

3.2 温度

电导率与温度呈指数关系,且随温度升高电导率迅速增大。低温下杂质电导占主要地位,高温下固有电导起主要作用。因此对于掺杂的陶瓷材料,杂质电导必须予以充分考虑。

3.3 晶体缺陷

点缺陷是固体电解质电导的主要响应部分。离子性晶格缺陷的生成及其浓度大小是决定离子电导的关键所在。而影响晶格缺陷生成和浓度的主要因素是热激活生成晶格缺陷(肖特基与弗仑克

尔缺陷)和不等价固溶掺杂形成晶格缺陷。由于杂质与基体间的键合作用弱,在较低的温度下杂质就可以运动,杂质离子载流子的浓度取决于杂质的数量和种类。因此离子性晶格缺陷的生成及其浓度大小是决定离子电导的关键。而电子电导源于过剩电子或电子缺陷。

晶体材料中对电导有贡献的载流子包括离子、空穴、电子或电子空穴。材料的总电导率为各载流子提供的电导率之和。迁移数用来衡量各载流子对电导率的贡献程度。离子电导与电子电导有一重大差别,就在于离子的扩散运动伴随着一定的质量变化,而且离子化一般在电极附近发生,此时电子得失会产生新的物质,也就是说离子电导本身会伴随电解效应。另外,由于离子的迁移率要比电子或空穴的迁移率低近十个数量级,所以要想达到相同的电导率,二者的数目会有很大差异,相比较而言电子和空穴要少得多。

4 电导率测量方法

电导率测量一般用于氧化物缺陷的确定,这里介绍几种在SOFC材料电导率研究中常用的测量方法。

4.1 总电导率的测定方法

4.1.1 直流四端子法

对于具有高电导率的电极材料尤其是阴极材料,为消除电极非欧姆接触对测量结果的影响,通常采用直流四端电极法测量样品的电导率,这种方法中材料的孔隙率对电导率有很大影响。一般用来测试烧结致密的条状体,但很多情况下,测试条并不是完全致密的。样品孔隙率增大,其中含有的电解质相应减少,会造成电导率降低。一般多孔电极材料的电导率可以用式(4)表示

$$\sigma = \sigma_0 (1 - P)^\alpha \quad (4)$$

式中, σ 为多孔试样的电导率; σ_0 为理论密度时的致密样品的电导率; P 为多孔试样的孔隙率;对不同温度下的曲线进行非线性拟合,得到的 α 值均为 3.08 ± 0.01 ^[5]。高的 α 值是由于体系中导电相的粒子的几何形状较为复杂造成的。

4.1.2 直流测量范德堡法

利用范德堡法^[6]可以测量多孔电极在不同温度和工作环境下的原位电导率,具体的测量方法如图2所示。在圆形电极表面点上,有4个Pt接触点A、B、C、D,这4个点构成圆的内接正方形。然后测

量两个电阻值,其中 $R_{AB,CD}=V_{CD}/I_{AB}$, $R_{BC,DA}=V_{DA}/I_{BC}$, 电极的电导率 σ 可由式(5)求得

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi d} \times \frac{2}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \quad (5)$$

式中, d 为电极的厚度。

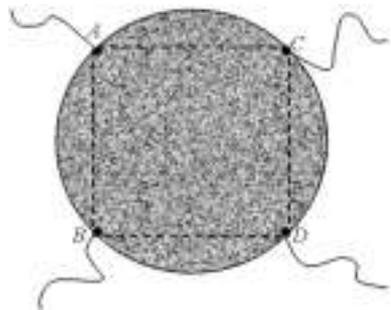


图2 范德堡法测量电导率示意图
Fig.2 Schematic configuration of the Van der Pauw method

Jiang等^[7]利用这种方法测量了LSM-YSB复合阴极在空气气氛、550~800℃下电导率的Arrhenius曲线,以研究电极成分对总电导率的影响。

4.1.3 交流阻抗谱法(EIS)

交流阻抗谱法^[8,9]是指正弦波交流阻抗法,测量的是固体电解质和电极组成的电池的阻抗与微扰频率的关系,是交流法测量电导率的发展,通过在测试体系上施加一个频率可变的正弦波电压微扰,测试其阻抗的频率响应,来得到固体电解质和界面的相应参数。

阻抗 Z 是随时间变化的电压与电流的比值

$$Z = \frac{V(t)}{i(t)} \quad (6)$$

在测量时,如果对体系施加一个小的正弦微扰电压

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (7)$$

就会获得系统的电流响应

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t - \varphi) \quad (8)$$

式中, V_0 和 i_0 分别为电压信号和电流信号的振幅; ω 为角频率; φ 为相位角; t 为时间。联立式(6)~式(8)就可以写出系统的正弦阻抗响应

$$Z = \frac{V_0 \cos(\omega t)}{i_0 \cos(\omega t - \varphi)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t - \varphi)} \quad (9)$$

另外也可以用复数的形式表达系统阻抗的响应

$$Z = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{i_0 e^{j\omega t - j\varphi}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 (\cos \varphi + j \sin \varphi) \quad (10)$$

式中, j 为虚数单位。用这两种方式表达的阻抗谱图

分别称为Bode图和Nyquist图。

使用交流阻抗法可以精确地测量电解质的电阻和电导,还可避免由于所加电流过大造成的电解质的分解。一般是把不同频率下测得的阻抗(Z')和容抗(Z'')做成复数平面图,通过分析等效电路的测量图形可以得到固体电解质的阻抗和电极的相应参数性质。例如,测试电解质的总电导率可以采用图3中的四端子两电极体系,其4个电极要分别接入电化学测量工作站。样品采用具有一定厚度的圆柱体,在圆柱体的两个端面烧结上Pt等可逆电极。采用四端子技术可以有效地扣除导线电阻的影响。由于阻抗谱常偏离理想情况,可用专门软件(如Zview)对测定的曲线进行拟合,得到相应的等效电路和参数。如果是测量固体电解质的电导率,则阻抗谱的高频区是正常的,可由阻抗谱中半圆或下沉半圆弧线与横轴的交点得出电阻值 R 。根据公式

$$\sigma = \frac{L}{SR} \quad (11)$$

即可求出电解质的电导率。式中, L 为电解质片的厚度; S 为横截面积。

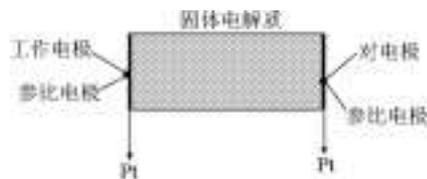


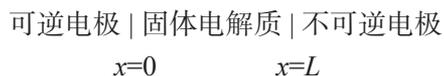
图3 交流阻抗谱测试示意图
Fig.3 Schematic configuration of the AC impedance analysis

交流阻抗谱通常包含与材料微结构直接相联系的特征,它还可以区分多晶固体电解质中晶粒内部和晶粒间界对总电导率的贡献^[10]。Ding等借助ZsimpWin软件,利用砖层模型,将 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC)的晶粒和晶界电阻从总电阻中解析出来,并分别研究了总电导、晶界和晶粒的导电性质^[11]。

4.2 电子电导率的测定方法

4.2.1 直流极化法

直流极化技术是由Hebb引进,被Wagner给予详解的,又被称为Hebb-Wagner法^[12]。以测试固体电解质为例,直流极化技术和交流法不同,交流法是用两个可逆的非极化电极测量样品的全电导;而在直流法中,要求其中的一个电极相对于固体电解质的导电离子是不可逆的。电池形式一般为



当施加的直流电压低于固体氧化物的分解电压时,刚开始的瞬间离子在电解质内从 $x=L$ 迁移到 $x=0$,因为电池的一侧为不可逆阻塞电极,所以离子流很快趋近于0。在稳态时离子流是阻塞的,电流仅由过剩电子和电子空穴供给。对于固体电解质,在一定的分压范围内,根据电池的稳态电流就可以得到离子电导占优势的分压范围。Wagner C认为,在固体电解质中,离子和电子局部都处于平衡状态,为电中性。根据缺陷平衡并假设电子迁移数与浓度无关,则电子的导电性与稳态电流密度 I_{∞} 的关系为

$$I_{\infty} = \left(\frac{RT}{FL}\right) \{ \sigma_e [1 - \exp(-\mu)] + \sigma_h [\exp(\mu) - 1] \} \quad (12)$$

当迁移电荷为阴离子时,

$$I_{\infty} = \left(\frac{RT}{FL}\right) \{ \sigma_h [1 - \exp(-\mu)] + \sigma_e [\exp(\mu) - 1] \} \quad (13)$$

式中, $\mu = \frac{EF}{RT}$, 其中 E 为平衡电压, F 为法拉第常数, R 为理想气体常数, T 为绝对温度;而 σ_e 和 σ_h 分别为过剩电子和电子空穴的分电导率。对式(12)和式(13)分别移项,由实验结果可分别求出电解质的 σ_e 和 σ_h 。以式(13)为例,两侧分别除以 $[1 - \exp(-\mu)]$,得到

$$\frac{I_{\infty}}{[1 - \exp(-\mu)]} = \left(\frac{RT}{FL}\right) \{ \sigma_h + \sigma_e \exp(\mu) \} \quad (14)$$

按式(14)用 $\frac{I_{\infty}}{[1 - \exp(-\mu)]}$ 对 $\exp(\mu)$ 作图,可得到直线的截距 $\left(\frac{RT}{FL}\right)\sigma_h$ 和斜率 $\left(\frac{RT}{FL}\right)\sigma_e$ 。这种情况多用于处理阳离子导体固体电解质。当电动势为负值时,则用 $\frac{I_{\infty}}{[\exp(\mu) - 1]}$ 对 $\exp(\mu)$ 作图,得到的斜率为 $\left(\frac{RT}{FL}\right)\sigma_h$,截距为 $\left(\frac{RT}{FL}\right)\sigma_e$ 。因此,由电池的极化电动势和对应的稳定极化电流就可以求出在对应实验温度下的 σ_e 和 σ_h 。用这种方法,Patterson JW等^[12]对 $Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$ 和 $Th_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$ 这两种氧离子导电固体氧化物的 σ_e 和 σ_h 进行了测定。

4.2.2 抽氧法

抽氧法又称Hebb-Wagner极化法,在测量电子电导时又被称为离子阻塞法。这种方法是将具有混合导电性质的固体电解质置于氧分压 p'_{O_2} 与 p''_{O_2} 之间,假设 $p'_{O_2} < p''_{O_2}$,则产生电池电动势。Wagner C在1983年推导出这种氧浓差电池的电动势和气相氧的化学位之间的关系

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu'_{O_2}}^{\mu''_{O_2}} t_i d\mu_{O_2} \quad (15)$$

式中, F 为法拉第常数; μ'_{O_2} 和 μ''_{O_2} 分别为电解质两侧的氧化学位。假设氧气是理想气体,则

$$\mu_{O_2} = \mu_{O_2}^{\ominus} + RT \ln p_{O_2} \quad (16)$$

式中, $\mu_{O_2}^{\ominus}$ 为标准氧化学位。又因为离子迁移数 t_i 与气相特征分压和 p_{O_2} 的关系为^[13]

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \frac{\sigma_e}{p_e^{1/4}} p_{O_2}^{-1/4} + \frac{\sigma_h}{p_h^{1/4}} p_{O_2}^{1/4}} \quad (17)$$

将式(16)和式(17)代入式(15),积分整理后可得

$$E = \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{(p''_{O_2})^{1/4} + p_e^{1/4}}{(p'_{O_2})^{1/4} + p_e^{1/4}} + \ln \frac{(p'_{O_2})^{1/4} + p_h^{1/4}}{(p''_{O_2})^{1/4} + p_h^{1/4}} \right] \quad (18)$$

式中, R 为气体常数; T 为绝对温度; p'_{O_2} 和 p''_{O_2} 分别为阴阳极两侧的氧分压值,氧化学位 μ'_{O_2} 和 μ''_{O_2} 与之相关。对于固体氧化物电解质,在 $p_h \gg p''_{O_2} \gg p_e \gg p'_{O_2}$ 的条件下,式(18)可简化为

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p_e} \quad (19)$$

测量时,混合导体的两端涂有电极(通常为Pt电极),其中一面为可逆电极,与固定气氛(通常为空气)接触,电极的另一面被玻璃胶和氧化铝片封闭在一个小空间内形成阻塞电极。在两电极上加入一个低于导体分解电压的电势,阻塞电极为负,氧离子可逆电极为正,则阻塞电极界面上原有的氧离子将通过样品迁移至正极被抽出,其原理类似氧泵。但因氧离子阻塞电极没有氧离子源,所以离子流会逐渐下降,当电位梯度产生的离子流和浓度梯度引起的反向化学扩散离子流相等时,离子电流降为零,这时的电流只由电子或电子空穴产生。根据电解质上所加的恒电压控制电解质内侧氧分压,再结合稳定电流就可以算出电阻和离子电导率值,如图4所示。

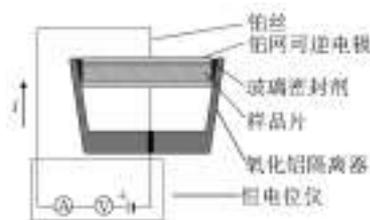


图4 抽氧法制备离子阻塞电池示意图

Fig.4 Schematic configuration of the cell with ionic-blocking electrode using pumping oxygen method

Xiong等^[14]用这种方法测量了 $[(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x]_{0.8}(\text{YO}_{1.5})_{0.2}$ ($x=0\sim 1, 0.1$ 步长)在不同氧分压 ($p_{\text{O}_2} = 10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa)下的电子电导率。结果表明在 CeO_2 含量 $x=0.5$ 时电子电导率最高,这可能是由于氧化物中 Ce^{4+} 向 Ce^{3+} 转变造成的。同样,Shimonosono等^[15]用这种方法测试出 $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (SDC)和 $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (LDC)的电子电导率与氧分压的关系,并计算出在 $1073\sim 1113$ K、 $p_{\text{O}_2} = 10^{-7}$ Pa下两者的离子迁移数为0.93左右,这与开路电压法测得的SDC的离子电导率相当^[16]。Zhu等^[17]研究了电解质内侧的氧分压由电解质上所加的恒电压控制在 10^2 Pa时SDC-碳酸盐复合物(50:50,体积分数)的电子电导率与温度变化的关系,实验结果表明,在 $500\sim 600$ °C下复合物的电子电导率在 10^{-4} S/cm左右,与SDC中的电子电导率基本相当^[15]。

4.3 离子电导率的测定方法

一般情况下,在作为电极材料的混合离子导体中,材料的电子电导率在总电导率中占主要地位,离子电导率要相应的低2~3个数量级。离子电导率常见的直接测试方法主要有直流法和交流阻塞电极法,间接测试方法有氧渗透法、开路电压法和氧扩散系数测定法等。

4.3.1 直流电极法

其原理仍然与Wagner极化法相同,在混合导体的两端制备一层薄的电子阻塞层,由于阻塞电极薄层与基体材料结合紧密,无漏氧空隙,杜绝了引起误差的因素,因此可忽略电极电阻及接触电阻,从而可获得准确的离子电导率。由于一般电极材料的离子电导率比较小,要准确测定其中的离子电导率,关键在于电子阻塞电极的制备。对电子阻塞电极的主要要求是:a. 阻塞电极中电子的来源被完全切断;b. 具有良好的离子导电性;c. 能与测试的电解质样品紧密结合,没有漏氧的间隙;d. 制备工艺较简单,成本低廉。

一般在SOFC电极的离子电导率测试中,通常采用致密的8%(摩尔分数)氧化钇稳定的立方氧化锆(YSZ)作为电子阻塞电极,因为YSZ在研究条件下的电子电导率很小,可以认为是纯的离子导体。但YSZ的缺点是在高温下容易与钴基阴极 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC)和 $\text{Sm}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{3-\delta}$ (SSC)等发生反应,生成电阻很大的 Sr_2ZrO_4 和 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ^[18, 19],因此需要注意制备致密YSZ薄层时共烧温度的选择。

图5是电子阻塞电池示意图。用这种方法可

以测试常用阴极材料 $\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.20}\text{MnO}_{3-\delta}$ (LSM), $\text{La}_{0.6}\text{A}'_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{A}'=\text{La}, \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{B}'_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{B}' = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$)和阳极材料Co掺杂的 $\text{Y}_{0.08}\text{Sr}_{0.92}\text{TiO}_{3-\delta}$ 的氧离子电导率^[20-23]。甄强^[24]等测试了 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ 在800 °C时的离子电导率,其在空气气氛下可达0.02 S/cm。Xiao等^[25]测试了新材料 $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5}\text{O}_6$ 在空气气氛、800 °C时的氧离子电导率,其数值与钴基阴极材料的离子电导率相当。

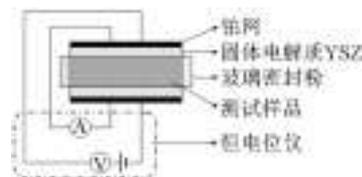


图5 直流极化法用电子阻塞电池示意图

Fig.5 Schematic configuration of the cell with electronic-blocking electrode using DC polarization method

4.3.2 交流极化法

该方法的原理与上述直流法测试离子电导率的相同,由于外加电压是交流电压,所以在处理电阻数据时需要结合阻抗谱进行分析。图6是交流电子阻塞电极示意图。Chen等^[26]利用YSZ和SDC两种电解质来作电子阻隔层,并比较了不同材料、制备方法和厚度的阻隔层对交流极化法测试 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 离子电导率的影响。



图6 交流极化法用电子阻塞电池示意图

Fig.6 Schematic configuration of the cell with electronic-blocking electrode using AC polarization method

4.3.3 氧渗透法

一般作为电极材料的钙钛矿型氧化物,其致密样品可以无须外加电路,直接以氧分压差为驱动力,是一种很好的膜分离材料^[27, 28]。混合导体致密膜的氧渗透原理如图7所示,图7中 O^{2-} 表示氧离子, O_0^x 表示晶格氧。当膜的两边存在一定的氧分压梯度时,氧气就会从高氧分压端(p'_{O_2})向低氧分压端(p''_{O_2})渗透,而其他气体则不能渗透,从而实现了氧气与其他气体的分离。

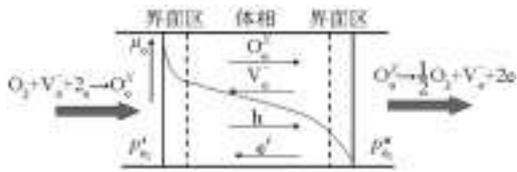


图7 混合导体透氧膜氧渗透原理图

Fig.7 Schematic for the working principle of oxygen permeable membrane

氧渗透过程由两个步骤组成:气相/固相界面的氧交换,氧离子(氧空位)和电子(电子空穴)在膜体内的对扩散。当整个过程达到稳态,且体扩散过程为速率决定步骤时,可用Wagner方程的积分形式加以描述^[29]

$$J_{O_2} = -\frac{RT}{16F^2L} \int_{\ln p'_{O_2}}^{\ln p''_{O_2}} \sigma_{amb} d \ln p_{O_2} \quad (20)$$

式中, J_{O_2} 为氧渗透速率; F 为法拉第常数; L 为膜片厚度; σ_{amb} 为双极性电导率,其定义为

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} = \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_{total}} \quad (21)$$

式中, σ_i 、 σ_e 和 σ_{total} 分别代表离子、电子和总的电导率。如果固定膜一端的氧分压为 p'_{O_2} , 测量 J_{O_2} 与另一端氧分压 (p''_{O_2}) 的关系, 则可通过下式求得 σ_{amb}

$$\sigma_{amb}(p''_{O_2}) = -\frac{16F^2L}{RT} \left[\frac{\partial J_{O_2}}{\partial \ln p''_{O_2}} \right]_{p'_{O_2}} = \text{constant} \quad (22)$$

必须注意的是,式(22)仅适用于体扩散控制过程。如果结合直流或交流测试技术测试得到总电导率 σ_{total} , 就可以联立方程分别算出 σ_i 和 σ_e 的值。

对于很多的氧离子-电子混合导体, 由于其电子电导远大于其氧离子电导 ($\sigma_e + \sigma_h \gg \sigma_{O^{2-}}$), 因此上式可以简化成

$$\sigma_{O^{2-}} = -\frac{16F^2J_{O_2}L}{RT \ln(p''_{O_2}/p'_{O_2})} \quad (23)$$

进而算出离子电导率。

图8是测试透氧渗透通量装置图。用这种方法, Ullmann等分别测试了 $La_{0.80}Sr_{0.20}MnO_{3-\delta}$ (LSM), $La_{0.60}Sr_{0.40}FeO_{3-\delta}$ (LSF), $La_{0.60}Sr_{0.40}CoO_{3-\delta}$ (LSC), $La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF) 和 $Pr_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (PSCF) 等阴极材料的氧离子电导率^[30, 31]。800 °C 时, 锰酸镧的氧离子电导率均低于 0.001 S/cm; A 位 Sr 取代 La 可以提高其氧离子电导率。采用这种测量方法, Ullmann等^[30]得到了 $La_{0.65}Sr_{0.35}MnO_3$ 在 800 °C 时的离子电导率为 1.7×10^{-4} S/cm, 远高于 Endo 等^[23]采用 Hebb-Wagner 极化法测得的 $La_{0.9}Sr_{0.1}MnO_3$ 的离

子电导率 (5.9×10^{-8} S/cm)。这从缺陷的形成机制上是可以解释的, 高的 Sr 含量提高了氧空位浓度, 因此提高了离子电导率。 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) 具有相对更强的电子和氧离子传导能力, 其在 800 °C 时电子电导率和离子电导率可分别达到 ~ 1000 S/cm 和 0.22 S/cm, 向 LSC 的 Co 位掺入一定量的 Fe 离子, 即 $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (LSCF), 会导致离子电导率降低。 Kharton 等^[32]通过测试 A 位不同的材料 $Ln(Sr)CoO_{3-\delta}$ ($Ln=La, Pr, Nd$) 在高温下的氧渗透通量, 得到材料的氧离子电导率, 其数值 $La(Sr)CoO_{3-\delta} > Pr(Sr)CoO_{3-\delta} > Nd(Sr)CoO_{3-\delta}$, 且与 TEC 的关系符合经验公式^[30]。

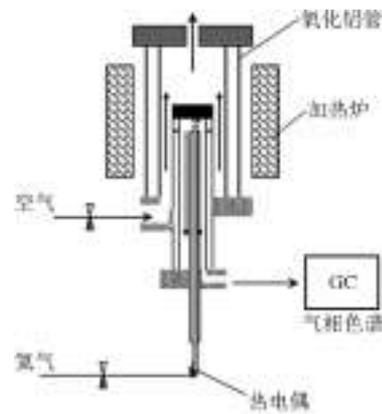


图8 氧渗透测试装置图

Fig.8 Schematic representation of oxygen permeation measurement

上述电化学测量方法(如交流阻抗谱法)只能在没有氧分压梯度的情况下使用; 而采用这种氧渗透速率测量和电导率测量联用的方法的优点是能够得到在一定氧分压梯度下的数据, 比用电化学方法测量更接近 SOFC 电极的实际工作状态。左艳波^[33]将阳极复合材料 Ni-YSZ 的两侧分别置于不同 CO/CO₂ 比例的混合气中模拟 SOFC 阳极的工作状态, 测量材料在这种氧分压梯度下的氧渗透速率, 并计算出材料在类似阳极工作状态下的氧离子电导率。

4.3.4 开路电压法

利用离子阻塞极化法可以测量某一氧分压下混合导体材料的电子电导率, 进而结合其他技术可以得到氧离子迁移数。然而混合导体材料经常在氧分压梯度下使用, 此时混合导体材料的电子电导率在样品中同样存在梯度, 因此样品的平均氧离子迁移数是材料的一个重要参数。电动势法可以直接测量混合导体材料在样品两侧存在氧分压梯度下的平均氧离子迁移数, 并且该方法测试简单, 应

用方便。其常见的方法有传统的开路电压法、Liu校正法和Gorelov校正法等^[34-37]。

1)传统的开路电压法。图9为传统测量混合导体电动势的装置示意图,图9a是一个氧的浓差电池,其中 p''_{O_2} 为高氧分压端的氧分压, p'_{O_2} 为低氧分压端的氧分压。氧化学位 μ''_{O_2} 和 μ'_{O_2} 与之相关。当混合导体两侧的氧分压不同时,在氧化学势差的推动下,氧离子便会由高氧分压端通过混合导体材料向低氧分压端转移,反之电子由低氧分压端向高氧分压端移动,以维持电荷平衡。

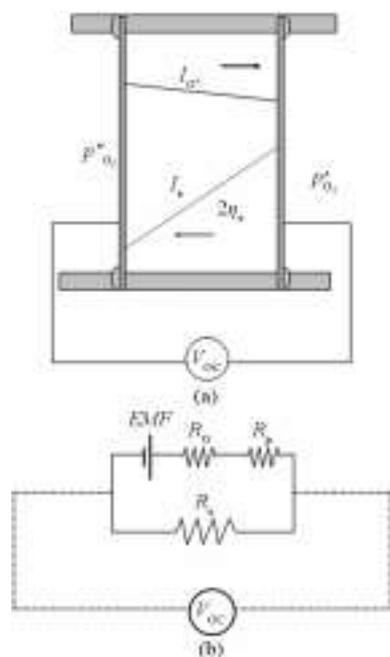


图9 (a)混合导体在氧浓差梯度下的示意图及(b)等效电路图

Fig.9 (a) Schematic representation of MIEC under oxygen partial pressure gradient, and (b) equivalent circuit model

图9b是图9a的等效电路图,表明开路电位下混合导体材料的总电阻由氧离子电阻 R_o 、电极界面由于氧交换反应产生的极化电阻 R_p 以及电子电阻 R_e 组成,即混合导体内部形成一个电流回路。因此可以得到如下关系

$$I = \frac{EMF - \eta}{R_o + R_e} = \frac{V_{oc}}{R_e} \quad (24)$$

式中, I 为通过串联电路的电流; EMF 为氧分压梯度引起的理论电压; V_{oc} 为开路电压的测量值; η 为极化过电位。其中极化过电位可以表示为

$$\eta = IR_p \quad (25)$$

其他条件不变的情况下,当电极完全可逆时,

即混合导体极化电阻远小于混合导体的氧离子与电子电阻之和($R_p \ll R_o + R_e$)时,开路电压将达到恒定的最大值,假设离子迁移数(t_o)不变,这时有

$$V_{oc} = t_o EMF \quad (26)$$

即氧离子迁移数近似于开路电压与理论电动势的比值。这就是传统的测量混合导体材料氧离子迁移数的电动势法。在离子迁移数为1的情况下, EMF 值的计算由SOFC理论电动势Nernst方程可得

$$EMF = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p''_{O_2}}{p'_{O_2}} \quad (27)$$

式中, R 为气体常数; T 为绝对温度。然后再对总的电导率进行测量,就可以根据计算出的离子迁移数得到材料的离子和电子电导率的数值。

2) Liu校正法。当混合导体表面电极的极化电阻不满足远小于混合导体的氧离子与电子电阻之和时,表观开路电压与可逆电压的比值将明显偏离氧离子迁移数。之前的研究表明当电极反应并不是足够快时,混合导体的开路电压会受到界面阻抗或过电位的影响,如式(28)和式(29)所示

$$t_i = \frac{V_{oc}}{EMF} [1 - \frac{\eta_a - \eta_c}{EMF}] = \frac{V_{oc}}{EMF} [1 + \delta] \quad (28)$$

$$\delta = \frac{R_p}{R_i + R_e} \quad (29)$$

式中, R_p 为界面极化阻抗; η_a 和 η_c 分别为阳极和阴极过电位。

然而上述物理量的测量比较复杂,且无法在一个实验中得到。于是Liu等^[36]结合交流阻抗技术与开路电位测量技术,进行了混合导体材料电导的分离测量,克服了电极极化电阻的影响。在阻抗谱测试中,得到的Nyquist曲线可以清楚地分离电解质体电阻(R_b)和总的电池阻抗(R_T)。

交流阻抗在高频时与实轴的截距为

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} (Z) = R_b = \frac{R_i}{R_i + R_e} \quad (30)$$

交流阻抗在低频时与实轴的截距为

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} (Z) = R_T = \frac{(R_i + R_p)R_e}{(R_i + R_p) + R_e} \quad (31)$$

联合式(28)~式(31)可以得到

$$R_e = \frac{R_T}{1 - \frac{V_{oc}}{EMF}} \quad (32)$$

$$R_i = \frac{R_e - R_b}{R_e - R_b} = \frac{R_b}{1 - \frac{R_b}{R_T} (1 - \frac{V_{oc}}{EMF})} \quad (33)$$

因此材料的离子迁移数可表示为

$$t_i = \frac{R_c}{R_c + R_i} = 1 - \frac{R_b}{R_T} \left(1 - \frac{V_{OC}}{EMF}\right) \quad (34)$$

式中, R_b 和 R_T 的数值可由交流阻抗谱测试得到; V_{OC} 和 EMF 的值可由传统的开路电压法测试得到。

4.3.5 测量氧扩散系数法

根据菲克第一定律和 Nernst-Einstein 方程^[38]可以得到离子电导率 σ_i 和氧化学扩散系数 D_o 之间的关系

$$\sigma_i = \frac{C_i(Ze)^2}{k_b T} \cdot D_o \quad (35)$$

式中, C_i 为氧原子浓度, cm^{-3} ; Z 为氧离子携带电荷数; k_b 为玻尔兹曼常数, $k_b = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。如果是氧离子导体材料, 那么上式可写为

$$\sigma_{O^{2-}} = \frac{4[V_{O^{\cdot}}]e^2}{k_b T} \cdot D_v \quad (36)$$

其中, 氧扩散系数 D_o 和氧空位扩散系数 D_v 有如下关系

$$\frac{D_o^*[O_{O^{\cdot}}]}{f} = D_v[V_{O^{\cdot}}] \quad (37)$$

式中, f 为示踪扩散相关因子, 钙钛矿结构材料的 f 值一般为 0.69^[39]。

根据测试得到氧空位浓度 $[V_{O^{\cdot}}]$ 和氧空位扩散系数 D_v 就可以计算得到氧离子电导率的数值。关于氧扩散系数 D_o 的测量目前主要有同位素交换/二次离子质谱法、电导弛豫法以及同位素交换/气相质谱法等^[40-43]。

1982 年, Kilner J A 等用二次质谱 (SIMS) 来观察 ^{18}O 元素在固体氧化物材料中的扩散行为, 并对氧的自扩散进行了精确的测定^[40]。此后, 同位素交换/二次离子质谱 (IEDP/SIMS) 法逐渐发展为有效且被广泛接受的研究材料氧表面交换系数和自扩散系数的方法。Yasuda 等利用同位素交换法, 研究了 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 在不同温度和氧分压下的氧表面扩散系数和离子电导率^[44]。结果表明, 在 100 托 (0.131 6 atm, 1 atm = 1.013 25 × 10⁵ Pa) 的氧分压下, 1 000 °C 时 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$) 的氧扩散系数 D_o^* 为 $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{S}$; 氧离子电导率为 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ S/cm}$, 且其电子电导率比离子电导率平均高 8~9 个数量级。

5 结语

随着材料电导率测试手段的多样化, 有必要重视电子学与材料学的结合, 从而可以更好地利用这些方法研究材料, 为固体氧化物燃料电池关键材料的选择、设计和结构与性能的优化提供有利的帮助。

参考文献

- [1] Badwal S P S. Zirconia-based solid electrolytes: Microstructure, stability and ionic conductivity [J]. *Solid State Ionics*, 1992, 52 (1-3): 23-32.
- [2] Subbarao E C, Maiti H S. Solid electrolytes with oxygen ion conduction [J]. *Solid State Ionics*, 1984, 11(4): 317-338.
- [3] Fergus J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2006, 162(1): 30-40.
- [4] McLachlan D S, Blaszkiewicz M, Newnham R E. Electrical resistivity of composites [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1990, 73(8): 2187-2203.
- [5] Van der Pauw L J. A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape [J]. *Philips Research Reports*, 1958, 13(1): 1-9.
- [6] Esquirol A, Brandon N P, Kilner J A, et al. Electrochemical characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ cathodes for intermediate-temperature SOFCs [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 2004, 151(11): A1847-A1855.
- [7] Jiang Zhiyi, Lei Zhiwei, Ding Bo, et al. Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La, Sr)MnO₃ nanoparticles into yttria-stabilized bismuth oxide backbones [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(15): 8322-8330.
- [8] Huang Qiu'an, Hui Rob, Wang Bingwen, et al. A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28): 8144-8164.
- [9] 曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论[M]. 北京: 科学出版社, 2002.
- [10] Christie G M, van Berkel F P F. Microstructure—Ionic conductivity relationships in ceria-gadolinia electrolytes [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 83(1-2): 17-27.
- [11] Ding Dong, Liu Beibei, Gong Mingyang, et al. Electrical properties of samaria-doped ceria electrolytes from highly active powders [J]. *Electrochimica Acta*, 2010, 55(15): 4529-4535.
- [12] Patterson J W, Bogren E C, Rapp R A. Mixed conduction in $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$ and $\text{Th}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{1.925}$ solid electrolytes [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 1967, 114(7): 752-758.
- [13] 王常珍. 固体电解质和化学传感器[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2000.
- [14] Xiong Y P, Yamaji K, Sakai N, et al. Electronic conductivity of $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-YO}_{1.5}$ solid solutions [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 2001, 148: E489-E492.
- [15] Shimonosono T, Hirata Y, Ehira Y, et al. Electronic conductivity measurement of Sm- and La-doped ceria ceramics by Hebb-Wagner method [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 174(1-4): 27-33.
- [16] Ehira Y, Sameshima S, Hirata Y. Proceedings of the 19th Korea-Japan International Seminar on Ceramics [M]. Seoul: The Organizing Committee, 2002.
- [17] Zhu Wei, Xia Changrong, Ding Dong, et al. Electrical properties of ceria-carbonate composite electrolyte [J]. *Materials Research Bulletin*, 2006, 41(11): 2057-2064.
- [18] Minh N Q. Ceramic fuel cells [J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 1993, 76(3): 563-588.
- [19] Yamamoto O, Takeda Y, Kanno R, et al. Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells [J]. *Solid State Ionics*, 1987, 22(2-3): 241-246.
- [20] Teraoka Y, Zhang H M, Okamoto K, et al. Mixed ionic-electronic conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ perovskite-type oxides [J]. *Materials Research Bulletin*, 1988, 23(1): 51-58.
- [21] Teraoka Y, Nobunaga T, Okamoto K, et al. Influence of constituent metal cations in substituted LaCoO_3 on mixed

- conductivity and oxygen permeability [J]. *Solid State Ionics*, 1991, 48(3-4): 207-212.
- [22] Li Xue, Zhao Hailei, Gao Feng, et al. Synthesis and electrical properties of Co-doped $Y_{0.08}Sr_{0.92}TiO_{3-\delta}$ as a potential SOFC anode [J]. *Solid State Ionics*, 2008, 179(27-32): 1588-1592.
- [23] Endo A, Ihara M, Komiyama H, et al. Cathodic reaction mechanism for dense Sr-doped lanthanum manganite electrodes [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 1191-1195.
- [24] 甄强, 王会娟, 应风晔, 等. $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 混合导体导电性能的研究[J]. *功能材料*, 2010, 41(11): 1914-1918.
- [25] Xiao Guoliang, Liu Qiang, Zhao Fei, et al. $Sr_2Fe_{1.5}Mo_{0.5}O_6$ as cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells with $La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.87}Mg_{0.13}O_3$ electrolyte [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 2011, 158(5): B455-B460.
- [26] Chen C C, Nasrallah M M, Anderson H U. Impittance response of $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ based electrochemical cells [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 1995, 142(2): 491-495.
- [27] Teraoka Y, Zhuang H M, Funrukawa S, et al. Oxygen permeation through perovskite-type oxides [J]. *Chemistry Letter*, 1985, 167(11): 1743-1746.
- [28] Bouwmeester H J M, Burggraaf A J. *Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation* [M]. Boca Raton: CRC Press, Inc, 1997.
- [29] Nigara Y, Mizusaki J, Ishigame M. Measurement of oxygen permeability in CeO_2 doped CSZ [J]. *Solid State Ionics*, 1995, 79: 208-211.
- [30] Ullmann H, Trofimenko N, Tietz F, et al. Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes [J]. *Solid State Ionics*, 2000, 138(1-2): 79-90.
- [31] Ullmann H, Trofimenko N. Composition, structure and transport properties of perovskite-type oxides [J]. *Solid State Ionics*, 1999, 119(1-4): 1-8.
- [32] Kharton V V, Naumovich E N, Vechev A A, et al. Oxide ion conduction in solid solutions $Ln_{1-x}Sr_xCo_{3-\delta}$ ($Ln = La, Pr, Nd$) [J]. *Journal of Solid State chemistry*, 1995, 120(1): 128-136.
- [33] 左艳波. 致密陶瓷透氧膜和固体氧化物燃料电池电极材料研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2007.
- [34] Vemanx P, Guindet J, Kleitz M. Gradual internal methane reforming in intermediate-temperature solid-oxide fuel cells [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 1998, 145(10): 3487-3492.
- [35] Svenuon A M, Nisancioglu K. Current distribution at porous electrode-solid oxide electrolyte interface [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 1998, 145(9): 3130-3134.
- [36] Liu Meilin, Hu Hongxing. Effect of interfacial resistance on determination of transport properties of mixed-conducting electrolytes [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 1996, 143(6): L109-L112.
- [37] Fleig J, Maier J. A finite element study on the grain boundary impedance of different microstructures [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 1998, 145(6): 2081-2089.
- [38] Chen C S, Burggraaf A J. Stabilized bismuth oxide—Noble metal mixed conducting composites as high temperature oxygen separation membranes [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1999, 29(3): 355-360.
- [39] Ishigaki T, Yamauchi S, Kishio K, et al. Diffusion of oxide ion vacancies in perovskite-type oxides [J]. *Journal of Solid State chemistry*, 1988, 73(1): 179-187.
- [40] Kilner J A, Steele B C H, Ilkov L. Oxygen self-diffusion studies using negative-ion secondary ion mass-spectrometry (SIMS) [J]. *Solid State Ionics*, 1984, 12: 89-97.
- [41] ten Elshof J E, Lankhorst M H R, Bouwmeester H J M. Oxygen exchange and diffusion coefficients of strontium-doped lanthanum ferrites by electrical conductivity relaxation [J]. *Journal of the Electrochem Society*, 1997, 144(3): 1060-1067.
- [42] Preis W, Bucher E, Sitte W. Oxygen exchange kinetics of $La_{0.4}Sr_{0.6}FeO_{3-\delta}$ by simultaneous application of conductivity relaxation and carrier gas coulometry [J]. *Solid State Ionics*, 2004, 175(1-4): 393-397.
- [43] Boretkov G K. The catalysis of isotopic exchange in molecular oxygen [J]. *Advances in Catalysis*, 1964, 15: 285-339.
- [44] Yasuda I, Ogasawara K, Hishinuma M. Oxygen tracer diffusion coefficient of $(La, Sr) MnO_{3-\delta}$ [J]. *Solid State Ionics*, 1996, 86-88: 1197-1201.

The method for the conductivity measurement of electrolyte and electrode materials in solid oxide fuel cells

He Beibei, Pan Xin, Xia Changrong
(CAS Key Laboratory of Materials for Energy Conversion,
University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China)

[Abstract] The conductive mechanism of crystal material, especially of the solid oxide fuel cell components is detailedly discussed in this article. Several influence factors that affect the conductivity of materials are also mentioned. Some commonly used measurements for electrolyte and electrode materials, such as total conductivity, electronic conductivity and ion conductivity measurements are introduced. Besides, the issues which should be noticed are pointed out in these measurements.

[Key words] conduction mechanism; electrolyte; electrode; conductivity; solid oxide fuel cell