



电化学阻抗技术在固体氧化物燃料电池中的应用

金盾¹, 陆越^{1,2}, 余喻天¹, 程付鹏^{1,2}, 林圜辰¹, 李瑞珠¹, 王之桀¹, 林逍^{1,2,3},
关成志^{1,2,3*}, 王建强^{1,2,3*}

(1. 中国科学院上海应用物理研究所, 上海 201800; 2. 中国科学院微观界面物理与探测重点实验室, 上海 201800;
3. 中国科学院洁净能源创新研究院, 辽宁 大连 116023)



摘要: 固体氧化物燃料电池(SOFC)在高温条件下长时间运行会发生性能衰减,表现为电池电压下降,阻抗增加,故通过研究电池阻抗变化规律可以分析电池性能衰减原因。作为一种无损在线检测技术—电化学阻抗谱技术(EIS)可分析各衰减因素对单电池阻抗增长的影响规律,如材料结构的退化、毒化等衰减因素导致的电池片欧姆阻抗或极化阻抗的增长。结合弛豫时间分布法(DRT)和等效电路(ECM)拟合等方式,可进一步确定导致电池性能衰减的部件和各衰减因素对电池总阻抗增加的占比。详细论述了电化学阻抗分析技术在阳极支撑Ni-8YSZ/8YSZ/GDC/LSCF电池片衰减机制中的应用,同时针对其具体失效原因给出有效的解决方案,对制备高性能、低衰减单电池具有重要意义。

关键词: 电化学阻抗谱分析; 固体氧化物燃料电池; 阳极支撑; 衰减机制

中图分类号: O646

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)02-0220-14

引文格式: 金盾, 陆越, 余喻天, 等. 电化学阻抗技术在固体氧化物燃料电池中的应用[J]. 材料研究与应用, 2023, 17(2): 220-233.

JIN Dun, LU Yue, YU Yutian, et al. Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Solid Oxide Fuel Cells[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(2): 220-233.

能源发展关乎民生福祉, 固体氧化物燃料电池(SOFC)是一种可将燃料化学能直接转化为电能的新型电化学反应装置, 该装置具有能量转化效率高、排放清洁、噪音小及可利用多种燃料进行发电等优点^[1]。

SOFC的微观结构和工作原理^[2-3]如图1(图片已获ACS授权)所示。电池在高温600—1 000 °C下运行, 利用加湿的CH₄气体作为燃料进行发电, 加湿的CH₄气体被Ni颗粒催化分解形成CO、CO₂和H₂等气体。氧化剂采用鼓风机鼓吹空气的方式进气, O₂被阴极材料催化还原形成O²⁻, 而O²⁻随着化学势梯度通过电解质进入阳极侧, 最终在三相界面处

(Ni-8YSZ-孔隙)与还原性气体发生反应, 生成CO₂和H₂O等物质, 伴有电子的产生。产生的电子经Ni框架、外电路传导到阴极侧, 完成电池放电过程^[4]。SOFC技术的发展对实现碳中和、碳达峰目标有着积极的现实意义。

电池在恶劣的条件下长时间运行会出现一定程度上的性能衰减, 而造成电池性能衰减的因素可能是一种或多种。为开发长寿命、高性能电池, 研究人员需要明确电池性能衰减的来源和了解这些衰减因素对电池阻抗增长的影响。电化学阻抗谱技术可对电池进行无损检测分析, 明确导致电池性能衰减的

收稿日期: 2023-02-08

作者简介: 金盾, 硕士, 工程师, 研究方向为固体氧化物燃料电池与电解池技术及应用, Email:jindun@sinap.ac.cn。

通信作者: 关成志, 博士, 副研究员, 研究方向为固体氧化物燃料电池与电解池技术及应用,

Email:guanchengzhi@sinap.ac.cn;

王建强, 博士, 研究员, 研究方向为新能源技术研究, Email:wangjianqiang@sinap.ac.cn。

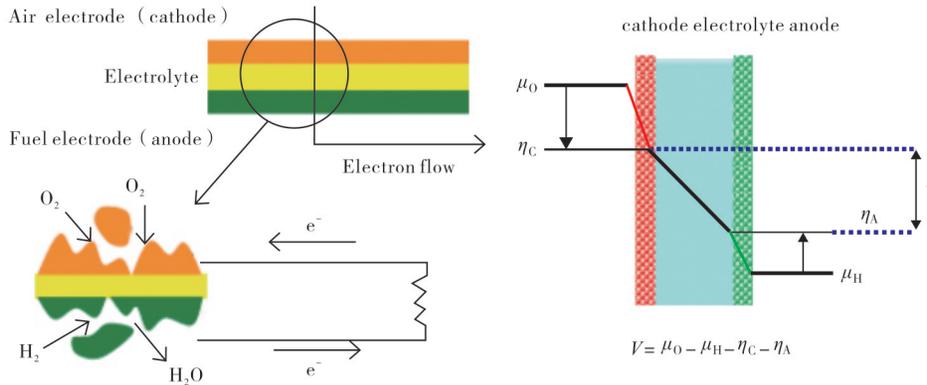


图 1 SOFC 工作原理^[3]

Figure 1 Schematic of a typical SOFC and its working principles

因素和其对电池阻抗增长的影响,如衰减因素会导致电池欧姆阻抗的增大、极化阻抗的增大或气体扩散阻抗的增大^[5]。

电化学阻抗技术是指在电化学系统中施加一个频率不同的小振幅交流正弦电势波,研究交流电势与电流比值(系统的阻抗)随正弦波频率变化的规律,或者探究阻抗的相位角随频率变化的规律,以此来分析电化学系统的过程动力学、双电层或扩散等物理和化学现象。从技术原理出发,可以用以下有关电化学阻抗谱的数学表达式对此现象进行解释^[6-7]。其中, E_t 表示在时间 t 时的电位、 E_0 为振幅、 ω 为角频率。

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (2)$$

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3)$$

依据欧姆定律,可推算系统的阻抗值,其数学表达式如下。

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (4)$$

依据欧拉关系,可将阻抗关系式用一个复杂函数来表达。

$$e^{j\phi} = \cos \phi + j \sin \phi \quad (5)$$

$$E_t = E_0 e^{j\omega t} \quad (6)$$

$$I_t = I_0 e^{j(\omega t - \varphi)} \quad (7)$$

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 e^{j\phi} = Z_0 (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (8)$$

$Z(\omega)$ 由实部和虚部两部分构成,以实部为横坐标、虚部为纵坐标,可以得到常见的 Nyquist 图。电化学阻抗谱技术应用于电池分析时,是将电池简化成由多个电阻 R 、电容 C 和电感 L 等部件按不同串、并联方式组合而成的电化学系统。EIS 测试分析中图谱从左往右是高频到低频区域的转换,电池在运行过程中气体从电活性位点中迁移、或从固态氧空

位中扩散、或电荷转移等现象均具有不同的动力学性质,因此各反应可在不同的频率下被区分开来。通常高频区是以电荷转移为主导的过程,低频区是以物质转移为主导的过程。EIS 图谱(见图 2,图片已获 ACS 授权)^[8]呈现出两个类半圆的形状与横坐标共有 2 个交点,其分别代表着电池的欧姆阻抗和极化阻抗。电池欧姆阻抗为 EIS 图谱与横坐标第一个交点数值,该阻抗来源于电池材料内部和材料界面的电子、离子迁移,电池运行温度对其有影响。EIS 图中第二个交点与第一个交点的数值差表示电池的极化阻抗,其可以被细分为电池活化极化阻抗和浓差极化阻抗(气体扩散阻抗)。EIS 图中第一个类半圆形状大小可表示电池活化极化阻抗,该阻抗由电极气固反应引起,在较小程度上受气体成分影响,同时也受电池运行温度影响;EIS 图谱中第二个类半圆形状大小可表示电池浓差极化阻抗(气体扩散阻抗),该阻抗主要受电池进气口气体组分和阳极燃料利用率影响^[9]。

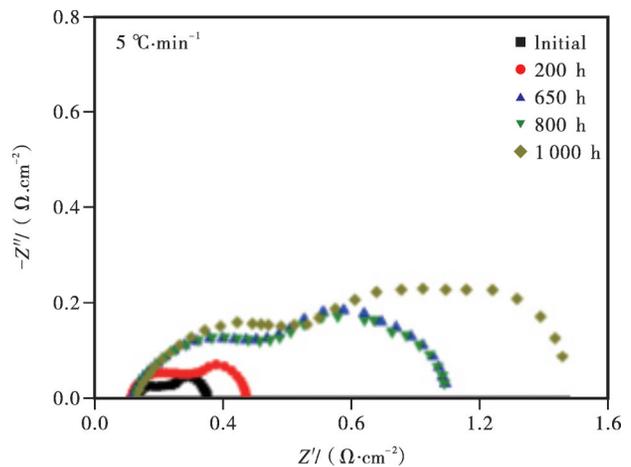


图 2 阻抗图谱^[8]

Figure 2 EIS curves of SOFC

电化学阻抗谱(EIS)技术被广泛应用于固体氧化物燃料电池分析表征中,以提取电池基本损耗机制信息,但这些信息在一定频域内会出现重叠现象,这需要专门的数据处理手段加以区分识别。弛豫时间分布法(DRT)是指通过反卷积技术来提取电化学系统的弛豫时间分布,通过求解 $g(\tau)$ 获取电化学系统的动力学信息。目前,求解 $g(\tau)$ 的算法有正则化方法、傅里叶变换法、遗传规划方法等^[10]。其电化学阻抗的数学表达式如(9)所示^[11],其中 R_0 为电化学系统中的欧姆电阻、 $Z_{\text{pol}}(\omega)$ 为极化阻抗、 R_{pol} 为极化电阻、 τ 为弛豫特征时间、 $g(\tau)$ 为弛豫特征时间的分布函数、 j 为复数单位、 ω 为角频率。

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{\text{pol}}(\omega) = R_0 + R_{\text{pol}} \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (9)$$

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad (10)$$

分析固体氧化物燃料电池运行时各过程反应归属的频率区间,可通过实验的方式系统改变电池运行条件,如温度、电流密度、氧电极上的 O_2 分压、燃

料电极上的蒸汽分压、总流量和燃料成分等物理参数的改变,来确定各特定频率下峰所代表的物理或化学属性。一般来说,DRT可以被细分为5—6个峰,一定的测试条件下EIS-DRT特定频率区域的峰可代表着固体氧化物燃料电池运行过程中某个特定的物理或化学过程^[12],其代表的物理或化学过程主要有^[13]:P1约在2 Hz,气体扩散;P2约在20 Hz, O_2 在阴极侧扩散;P3约在30 Hz,燃气在阳极侧扩散;P4在 1×10^3 — 1.5×10^3 Hz, O_2 在阴极的三项界面处被还原;P5在 2×10^3 — 4×10^3 Hz,燃气在阳极功能层三项界面处被氧化;P6约在 4×10^4 Hz,电荷在YSZ/GDC或LSCF/GDC界面处发生转移。研究人员可依据DRT分析结果来判断电池性能的衰退是由哪部分材料退化所导致的,同时结合电池等效电路拟合等方式可进一步分析该毒害因素对电池阻抗增长影响的占比率。DRT和等效电路的拟合分析方式如图3所示(图片已获ACS授权)^[8],该技术的应用对分析电池失效机制有着积极的指导意义。电池阻抗增大会使其DRT图谱中特定频率下峰的峰面积有所增大,阻抗减少则会使其对应的特征峰

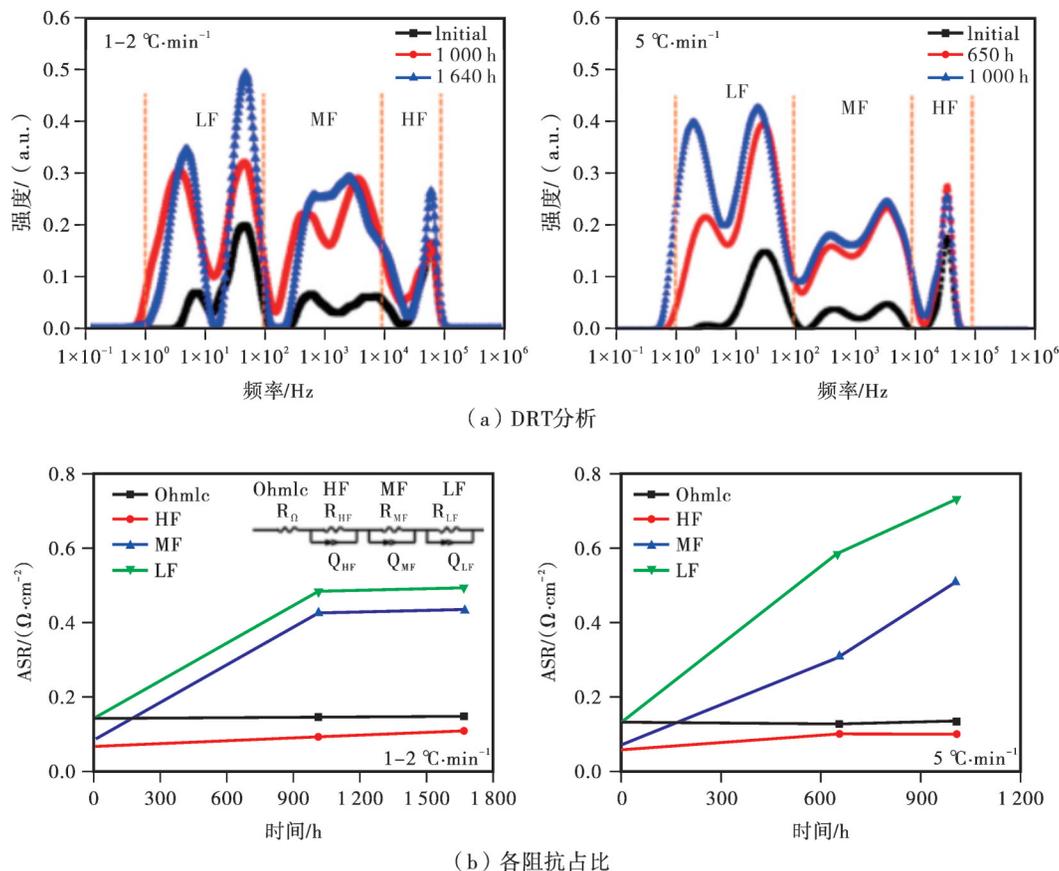


图3 DRT分析和各阻抗占比图^[8]

Figure 3 Distribution of the relaxation times (DRT), and ASR value change in HF, MF, and LF regions calculated from DRT analysis

的峰面积减小。为了探究不同频率范围 DRT 峰变化规律及其原因,研究人员系统改变实验条件,探究了水蒸气分压、氢分压、氧分压、温度和电流密度等实验参数对 DRT 峰变化规律的影响及其存在的原因(见式(11)–(12))^[14],氢气分压、水蒸气分压的增大均会导致电池极化阻抗减小,如增大氢气分压或水蒸气分压会使其 DRT 图谱中特定频率下峰的峰面积减小。式中 $p_{i, \text{H}_2\text{O}}$ 、 p_{i, H_2} 分别代表着阳极水蒸气、氢气的入口分压, J_i 为单位面积入口流量, $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 、 p_{H_2} 分别为阳极表面水蒸气、氢气的分压, l_{an} 为多孔阳极厚度, D_{eff} 为有效扩散系数, T 为温度。

$$R_{\text{conv}} = \frac{RT}{4J_i F^2} \left(\frac{1}{p_{i, \text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{p_{i, \text{H}_2}} \right) \quad (11)$$

$$R_{\text{diff}} = \left(\frac{RT}{2F} \right)^2 \frac{l_{\text{an}}}{D_{\text{eff}}} \left(\frac{1}{p_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{1}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad (12)$$

Hong 等^[15]在 EIS-DRT 分析过程中也观察到类似的实验结果:水蒸气分压的改变对电池的欧姆阻抗不产生负面影响,它只影响燃料电极的氧化反应动力学,随着 $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 从 3×10^3 Pa 增加到 5×10^4 Pa,中频(10–100 Hz)区间的特征峰的峰面积会显著减小; p_{O_2} 的增大会使电池极化阻抗减少,这是由于 p_{O_2} 的增大,使阴极材料催化 O_2 反应的动力学有所改善,当 p_{O_2} 从 4×10^3 Pa 增加到 2×10^4 Pa 时,0.1–10 Hz 区间的特征峰的峰面积相应的有所减小,同时其特征峰存在向高频方向偏移现象。电池运行温度的升高,电池欧姆阻抗和极化阻抗会显著降低,该现象归因于电池运行温度升高使电池材料的离子导电性增强,使燃料电池的表面反应速率加快。当电池运行温度从 775 °C 升高到 850 °C 时,其 DRT 图谱 0.1–1 000 Hz 频率区间下的特征峰的峰面积均有所减小,同时呈现出由低频往高频迁移的趋势,这一现象的出现归因于运行温度的升高使电池的电化学反应有所增强,同时对电池的反应动力学有改善作用;增加电池工作电流也可观察到类似的现象^[14]。

利用 EIS-DRT 数据分析,已成功的将单电池在恒流测试时的退化机制分为快速非线性退化和缓慢线性退化两个阶段^[16]。EIS 数据显示电池极化阻抗在第一阶段会降低,在第二阶段会逐渐升高,这一现象的出现主要与阴、阳极气体扩散/交换过程有关。同时数据结果显示电池片的降解机制与电池的工作电流大小密切相关,即电池在小电流测试时其性能的衰减主要受阴极材料 O_2 表面交换动力学恶化导致;在中等电流范围测试时,电池性能衰退主要受阳极电荷转移反应减弱所影响。

为了分辨造成电池性能衰减的主要因素和次要

因素,为了解导致电池性能衰减的各因素对电池阻抗增长影响的占比关系及其随时间变化的规律。Endler 等^[17]在超 700 h 的实验中每隔 10 h 对电池进行 EIS 测试,记录分析了电池性能退化随测试时间延长的相关性,通过 EIS-DRT 和等效电路拟合方式量化了电池在高温条件下长时间运行后各部件阻抗增涨的具体数值。电池性能出现衰减主要受极化阻抗增加导致,其中阴极极化阻抗增加占比最大,阳极极化阻抗有轻微增大,电池的气体扩散阻抗和欧姆阻抗无明显变化;电池总极化阻抗从初始的 $183 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 增加到后来的 $232 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$,其增长规律可简单概括为 11–300 h 之间按斜率 $K=1.34 \times 10^{-4} (\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2) \cdot \text{h}^{-1}$ 的形式增长,300–700 h 之间以斜率 $K=3.37 \times 10^{-5} (\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2) \cdot \text{h}^{-1}$ 的形式增长;阴极部分起初阻抗值最小,但随着电池在 750 °C 高温下运行 700 h 后,阴极材料阻抗增长了 310% (11 h 时为 $15 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、700 h 时为 $62 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$),占总极化电阻增长率的 26%,是因为阴极材料 $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 中 Sr 和 Co 元素的损耗;阳极极化阻抗占比从开始的 92% 降至后来的 73% (11 h 时为 $168 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、700 h 时为 $173 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$),而阳极电荷转移最初占总极化阻抗的 60% 随电池运行 700 h 后降到了 50%,阳极电荷转移阻抗随着电池运行时间的延长其阻抗值有所降低(11 h 时阻抗为 $18 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、150 h 时阻抗为 $9 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$);离子传输阻抗随电池运行时间的延长其阻抗值有所增加(11 h 时为 $92 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、700 h 时为 $109 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$);气体扩散阻抗的下降(11 h 时为 $58 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ 、700 h 时为 $55 \text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$),是因为 Ni/YSZ 孔隙率的轻微增加;电池的欧姆阻抗保持不变,但测量的 YSZ/GDC 欧姆阻抗值要比理论值要大 4 倍,是因为 YSZ/GDC 烧结温度较高 ($T=1\ 300 \text{ }^\circ\text{C}$),烧结过程中界面出现了元素相互扩散现象,同时电解质在高温烧结过程中出现了部分收缩,导致其界面接触情况变差,使电池实际测量的欧姆比理论值偏大。

EIS-DRT 技术不仅可以用来分析 SOFC 稳定运行工况下的衰减过程,同时也可分析变工况下的衰减机理^[18]。Song 等^[19]通过 EIS 电化学技术和等效电路拟合方式量化分析了变工况下氧化还原循环对电池片衰减速率的影响:电池经受 20 次氧化还原循环后其极化阻抗增加了一个数量级,欧姆阻抗轻微变大,扩散阻抗无明显变化;氧化还原过程中极化阻抗的增大与电池中的电荷转移和燃料氧化过程有关,每次还原过程中极化阻抗会显示一个较好的初始值,之后会迅速变大最终接近一个稳定值。Cui

等^[20]利用EIS-DRT技术研究分析了固体氧化物电池在燃料电池模式、电解池模式和循环模式下的性能演变规律发现,与燃料电池模式相比,电解池模式下的燃料电极气体扩散和转化过程相关阻抗占总电

阻比率会更高。Chen等^[21]利用EIS-DRT技术探究了Ni/GDC电极在不同的测试环境下阻抗变化情况,测试数据如图4所示(图片已获ACS授权)。

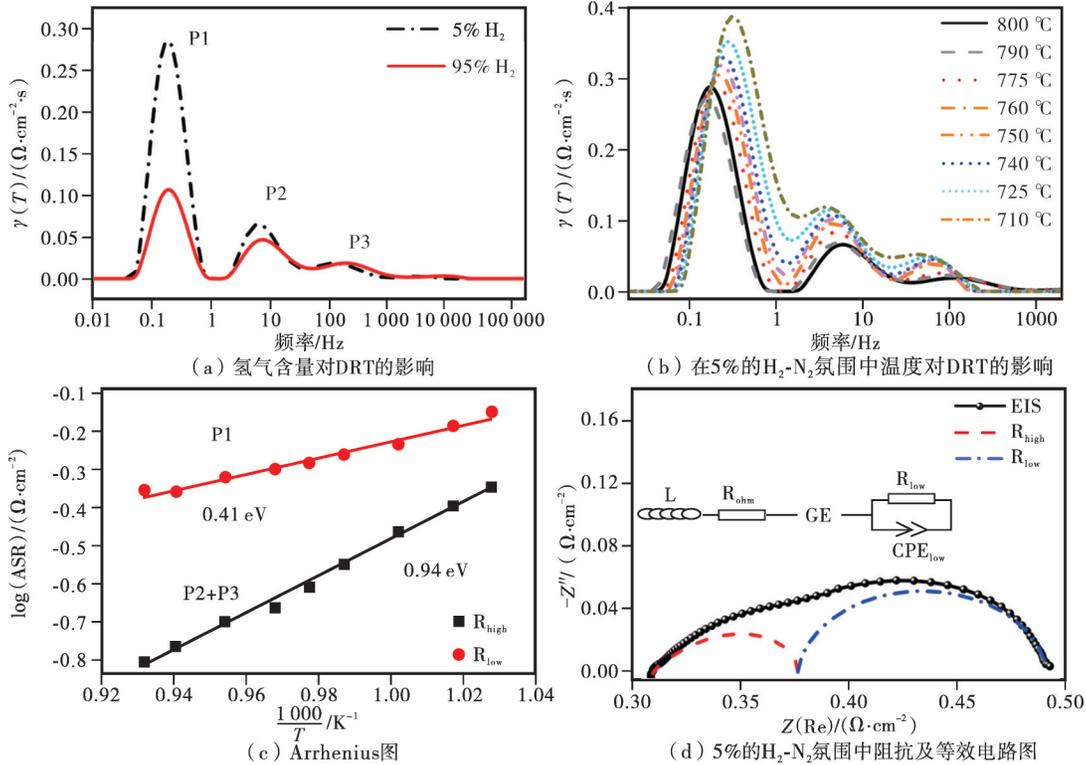


图4 电极在800℃时的阻抗和DRT谱^[21]

Figure 4 Impedance and DRT spectra for electrodes after aging at 800°C

EIS-DRT技术的发展和利用对解释电池性能衰减和各衰减因素对电池阻抗增长的影响具有积极的指导意义,但很遗憾目前较少有综述文献详细论述电化学阻抗谱技术在SOFC衰减机制中的应用。本综述将详细论述电化学阻抗谱在阳极支撑SOFC电池Ni-8YSZ/8YSZ/GDC/LSCF中的应用。利用电化学阻抗谱技术来分析衰减因素对电池的毒害机理,同时针对其失效具体原因给出相应的解决方案,这对研究人员开展电池测试、衰减分析和性能改良等工作有着积极指导作用。

1 SOFC衰减因素对电池阻抗增长的影响

1.1 阴极功能层LSCF衰减因素

电堆基本单元包含密封玻璃、连接体、盖板、电池片等部件。连接体中含有大量的Cr元素,密封玻璃中含有B、Si等元素,这些毒化元素的挥发均会对电池片性能造成不利的影响。

EIS-DRT测试分析表明,阴极材料LSCF应用

于SOFC时其失效机理可归为3类。(1)LSCF与GDC材料热膨胀系数不匹配,使材料界面出现分层现象,导致电池欧姆阻抗的增加;(2)LSCF材料结构热稳定性差,电池在高温条件下长时间运行会出现Sr元素的偏析,该现象会导致LSCF材料催化活性的降低使电池极化阻抗增大;(3)CO₂、SO₂、Cr等毒化元素与LSCF中的SrO发生副反应,低电导率的杂相生成,使电池欧姆阻抗增大,同时该副反应的发生也会对LSCF材料结构造成一定的破坏,使LSCF电导率下降和催化氧活性的降低,导致电池欧姆阻抗和活化阻抗增大。

分层导致材料界面接触不良,使电池欧姆阻抗增加。Zhu等^[22]详细综述了SOFC电池阴极侧电接触点的设计、作用、和工作原理。同时,Guan等^[23]通过电化学数据分析表明,电池材料之间接触面积的增加会显著提升电池电化学性能。Zheng等^[24]通过电化学EIS方法系统,对比了LSM、LSCF、LSC材

料在应用于阴极功能材料时与阻挡层材料界面分层对电池片欧姆阻抗增长的影响,电化学数据显示 3 种材料催化氧活化能力分为 $LSC > LSCF > LSM$, 但阴极材料选用 LSC 时电池片长时间运行后欧姆阻抗会显著增加,拆堆结果显示 LSC 与阻挡层 GDC 材料出现了分层现象,该现象的产生归因于 LSC 高的热膨胀系数($CET = 20 \times 10^{-6} K^{-1}$)与阻挡层 GDC 材料($CET = 12 \times 10^{-6} K^{-1}$)热膨胀系数不匹配。目前,研究人员可通过元素掺杂^[25]或引入负膨胀系数的材料^[26]来调节阴极材料的热膨胀系数,使阴极材料与阻挡层材料热膨胀系数更加匹配,以此减少电池片在运行时因材料热膨胀系数不匹配导致材料分层现象。

1.1.1 Sr 偏析

电池片在高温环境下运行,阴极功能层中的 SrO 会发生偏移,SrO 的偏析程度会随电池运行温度和氧分压的增加而增加^[27],同时 SrO 物质在 LSCF 内具有高的流动性,可以在 LSCF 电极内迁移^[28]。Wang 等^[29]通过电化学阻抗谱技术分析了 Sr 元素偏析对 LSCF 材料阻抗增长的影响,电化学数据显示 Sr 元素偏析会导致 LSCF 材料氧交换速率和扩散速率下降。同时,Chen 等^[30]利用电化学技术明确了 Sr 元素的偏析对材料极化阻抗增加的影响,EIS 测试结果如图 5 所示(图片已获 ACS 授权),SrO 偏析会导致阴极材料极化阻抗的增大,同时随着电池极化时间延长,电池片极化阻抗会进一步增大。

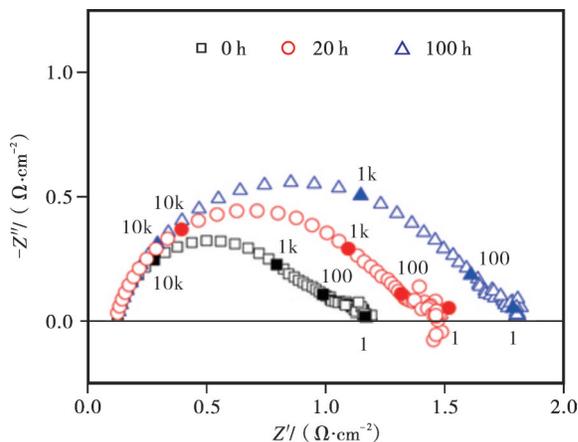


图 5 Sr 偏析对材料阻抗增长的影响^[30]

Figure 5 Sr segregation lead to impedance growth of materials

1.1.2 B 毒化

密封玻璃 B 元素的挥发,会与阴极材料中 SrO 发生副反应,有低电导率的杂相生成,使电池片欧姆

阻抗增加。密封玻璃硼硅酸盐的挥发主要是通过扩散控制的,通过电化学阻抗的方法探究了 B 元素对阴极材料 LSCF 毒化的影响。EIS 数据^[31]显示硼的毒化机理是破坏了 LSCF 电极表面氧还原反应的离子交换和扩散过程,致使电池欧姆阻抗和极化阻抗增大。为了有效减少玻璃中 B 毒化元素对电池运行带来的负面影响,研究人员开发了一款低 B_2O_3 含量的密封玻璃^[32]。

1.1.3 Si 毒化

密封玻璃中 Si 元素进入阴极功能层时,会导致电池片欧姆阻抗显著增大。Bucher 等^[33]拆堆分析发现:气态硅可以在阴极侧发生反应生成硅酸盐层物质,该物质会阻断 LSCF 表面的氧交换速率;同时,该物质具有低的电导率,会对电池性能造成不利的影响;Si 在气相传输过程中需要 $H_2O(g)$ 存在情况下进行,因此可以使用干燥的空气来减少阴极材料被 Si 元素毒化的可能。同时,Kiebach 等^[34]为有效降低材料被硅毒化的可能性,研发了一款低硅含量的密封玻璃。

1.1.4 Cr 毒化

Jiang 等^[35]综述 Cr 毒化物对阴极材料的影响,并用成核理论解释了 Cr 在阴极材料中的沉积现象。为了准确测量 Cr 在阴极材料中的沉积量,Thomann 等^[36]介绍了一种可用 ICP 法测量的方式。Xiong 等^[37]通过实验的方式探究了 LSCF 烧结温度对 Cr 毒化的耐受性,EIS 数据显示:电池遭受 Cr 元素毒化时,电池片的欧姆阻抗和极化阻抗会显著增加;电池衰减速率与 LSCF 烧结温度呈负相关,烧结温度的降低增加了 Sr-Cr-O 的总表面积,使 Sr-Cr-O 的有效成核位点增多。Ni 等^[38]为明确 Cr 对 LSCF 材料的毒害机理,将硝酸铬溶液浸渍在多孔 LSCF 介质中,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 下高温下热处理 5 h 后进行了 LSCF 铬中毒实验,通过 EIS 分析研究了 Cr 的毒化作用机理,EIS 数据结果表明:Cr 对 LSCF 的毒化,是通过降低 LSCF 材料的氧反应速率 k_0 和氧扩散系数 D_0 实现的;在 Cr 毒化的 LSCF 样品中,LSCF 材料的电导率、氧表面交换率和扩散率均下降两个数量级,其 EIS 电化学数据结果如图 6 所示(图片已获 ACS 授权)。Cr 元素毒化主要来源于连接体和 BOP 板材等部件,为了有效抑制板材中 Cr 元素的挥发,Yang 等^[39]在连接板和 BOP 板材表面涂抹 $(Cr, Mn)_3O_4$ 尖晶石涂层,来减少板材中的 Cr 元素的挥发,从而降低 Cr 对阴极材料的毒化可能。Zhu 等^[40]发现,电化学清洗方法可以逆转铬中毒对电池性能的影响。

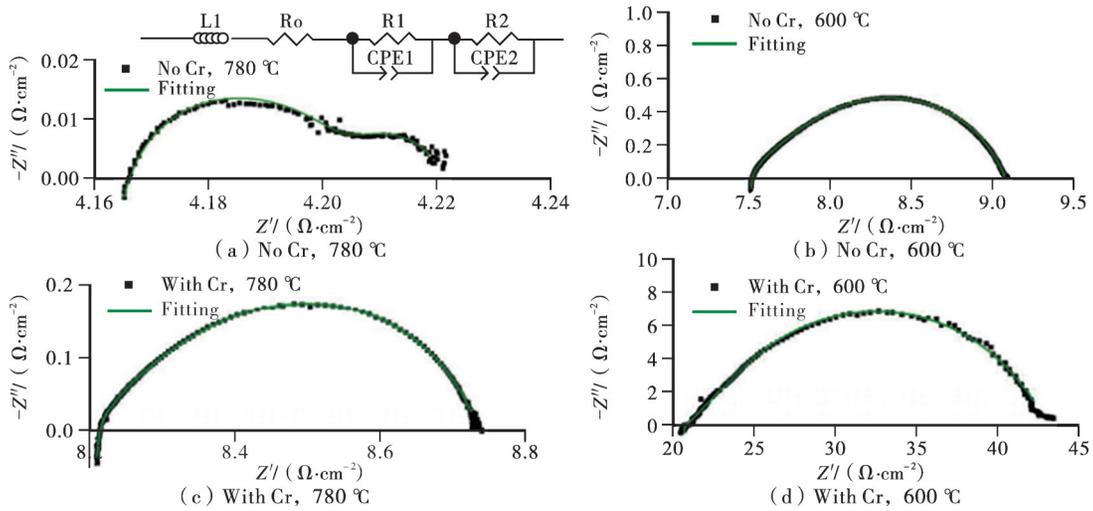
图6 LSCF耐Cr毒化电化学测试^[38]

Figure 6 Representative impedance spectra of LSCF cathodes with/without Cr poisoning

1.2 阻挡层 GDC 衰减因素

EIS 电化学数据显示阻挡层 GDC 材料退化对电池片产生不利的影响,主要归因为界面处低电导率的杂相生成使电池欧姆阻抗的增大。例如:LSCF 与 YSZ 材料在高温烧结时发生副反应,生成低电导率的 SrZrO_3 杂相;GDC/8YSZ 在高温烧结时,元素相互迁移,在材料界面处有低电导率混合共融体生成等。

1.2.1 SrZrO_3 杂相

Jeffrey 等^[41]通过电化学阻抗谱研究了 SrZrO_3 杂相的生成对电池阻抗增长的影响,EIS 数据显示,电池运行过程中 SrZrO_3 杂相的生成会使电池欧姆阻抗增大。Chou 等^[42]详细的论述了 SrZrO_3 在 GDC/YSZ 界面的形成机理。Wang^[43]研究电池片中 Sr 和 Zr 元素的扩散路径发现,Sr 和 Zr 元素是采取晶界扩散和表面扩散形式迁移的,致密的 GDC 阻挡层不能完全阻止 Sr 元素的扩散,但可以起到了延缓 Sr 元素迁移的程度。为了抑制 SrZrO_3 杂相的生成,研究人员利用闪光烧结(FLS)技术^[44]来抑制 LSCF 与 YSZ 材料之间副反应的发生,或在阴极功能层与电解质之间加一层阻挡层如 SDC、GDC 材料^[45-46]。Wilde 等^[47]分析电化学数据发现,如果采用较高的 GDC 烧结温度,即使 GDC 不致密的情况下 SrZrO_3 杂相的形成也会受到抑制,这是由于高温烧结时 GDC/YSZ 界面处会形成致密的互扩散层,GDC 烧结温度越高互扩散层的厚度越大,同时在多孔 GDC 界面附近会形成 Zr 元素衰竭区,致密的互扩散层和 Zr 含量较低的亚层阻止了 Sr 组分与富 Zr 的气相运输反应,其测试的电化学数据如图 7 所示(图片已获 ACS 授权)。

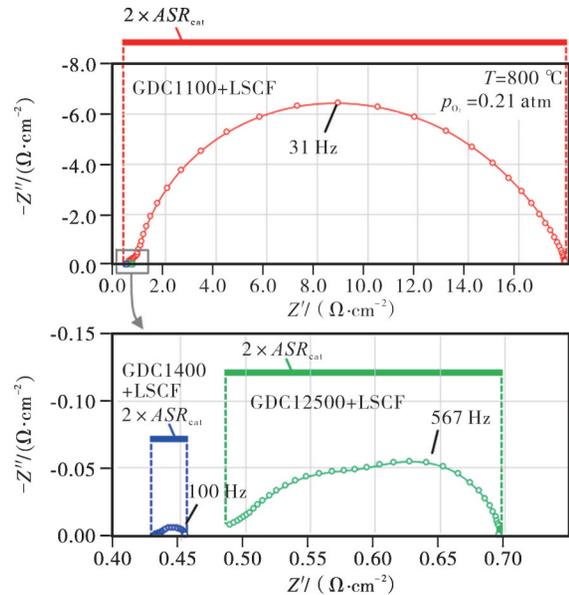
图7 SrZrO_3 杂相对电池性能的影响^[47]

Figure 7 EIS curves of SOFC

1.2.2 GDC/8YSZ 界面处生成低电导率混合共融体

8YSZ 与 GDC 高温烧结时会出现元素相互扩散现象,该现象会使 GDC 与 8YSZ 界面间有低电导率的固溶体生成,Tsoga 等通过实验的方式,系统研究了如何有效的避免和解决这种现象的发生^[48]。为了最大程度降低电池片的欧姆阻抗,Zhang 等^[49]系统地研究了不同 Gd_2O_3 掺杂量的 $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ 材料对电池片性能的影响,当 Gd_2O_3 掺杂量为 10%—20% 时,材料的电导率最高。Zheng 等^[50]研究 Sm_2O_3 掺杂量对 SDC 材料电导率的影响,结果表明 Sm_2O_3 掺杂量在 20% 时,电池片可表现出更优异的

电化学性能。Fu 等^[51]为了探究了 Sm_2O_3 掺杂量对 SDC 离子电导率和电解质离子传导的影响,通过第一性原理计算方法得出氧的迁移活性受 Sm_2O_3 浓度控制的结论。同时,Arabacı 等^[52]研究对比了同种方法制备的 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 和 $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 材料电导率数值,阻抗谱数据显示 $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 比 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 具有更高的离子电导率。

1.3 电解质 8YSZ 衰减因素

电池在高温环境下运行需要电解质具有良好的化学稳定性、相稳定性、高的机械性能、低成本、和易加工等特点,也需要电解质材料具有良好的离子或者质子传导能力,同时是优良的电子绝缘体特性^[53]。Hussain 等^[54]对不同电解质材料进行详细的论述,并将不同电解质材料应用于 SOFC 时的优缺点进行了对比。Rashid 等^[55]对质子传导的材料进行详细的综述。研究人员^[56]对不同 O^{2-} 传导材料的电导率进行了对比,并列出了几种氧化物离子电导率与温的关系曲线。目前,商用 SOFC 电解质材料以 O^{2-} 传导的 YSZ 材料为主,电解质在 EIS 性能测试分析时,其材料退化对电池性能造成电解质相变导致电池欧姆阻抗的增大和毒化元素 Si 在电解质中偏析使电池欧姆阻抗增大的不利影响。

1.3.1 YSZ 相变

研究人员^[57]通过实验方式探究了 YSZ 的微观结构变化与其电导率下降之间的关系,EIS 数据分析表明,8YSZ 的降解是由于体相阻抗增加导致的,其晶界阻抗保持不变。同时,利用交流阻抗谱和显微拉曼光谱对 NiO 掺杂 YSZ 电解质的电导率降解行为进行系统的研究,实验结果显示氧化锆相变是导致电解质电导率下降的主要原因,而氧化锆的相变主要受电解质内氧势分布影响^[58]。

1.3.2 Si 毒化元素偏析

密封玻璃中的 Si 元素挥发可以在电解质材料的晶界中偏析,形成绝缘硅相使电池片欧姆阻抗增大^[59]。

为了最大程度减少电解质部分对电池性能造成的不利影响,Burbano 等^[60]研究了不同 Y_2O_3 掺杂下的 ZrO_2 电导率,实验结果表明 8% Y_2O_3 掺杂量的 YSZ 电导率是最高的。同时,Hui 等^[61]从实际应用的角度出发,详细论述了如何优化材料的成分、微观结构、和工艺等方面来提高氧化锆和氧化铈基电解质材料的离子电导率。Hattori 等^[62]通过实验的方式,探究了不同掺杂量的 YSZ 电解质电导率随电池老化时间延长的变化规律发现,8.0YSZ 及 8.5YSZ 的初始电导率高于 9.5YSZ 和 10.0YSZ,但随着电

池运行时间的延长,9.5YSZ 表现出更稳定的性能和高的电导率。

1.4 阳极功能层 Ni/8YSZ 衰减因素

阳极功能层是燃料与 O^{2-} 发生反应的主要场所,阳极功能层的孔隙结构和 Ni/8YSZ 摩尔比对电池的性能有着重要的影响。YSZ 作为网络框架不仅可以限制 Ni 的迁移和团聚现象,同时可保持 Ni 颗粒的分散性^[63]。Simonsen 等^[64]通过原位 TEM 直观了解了 NiO/YSZ 在还原过程中材料的孔隙结构的变化规律。Prakash 等^[65]详细论述了不同含量 NiO 与 YSZ 粉体混合还原后材料的孔隙率情况。Lee 等^[66]研究结果表明,NiO/8YSZ 初始混合质量比为 1:1 时,材料经氢气还原后可呈现出合适的孔隙率、孔隙大小和高的电导率数值。

Ni 颗粒在 650—950 °C 的温度区间具有高的流动性,这一现象会导致电池在长期运行过程中出现一定程度上性能衰减问题。研究人员^[67-68]对该衰减问题进行了详细的描述,并将该衰减原因归因于以下几点。(1)Ni 颗粒的粗化造成材料电导率的下降,以及材料催化活性的降低;Ni 迁移使 Ni-Ni 颗粒之间失去电接触,同时导致电解质区域变厚;Ni 颗粒的迁移和粗化会造成阳极功能层三项界面的有效长度的减少,这些问题会导致电池欧姆阻抗增大和活化极化阻抗增大^[69]。(2)Ni 颗粒被外界毒化元素腐蚀,使 Ni 颗粒电导率下降和催化活性的降低,导致电池欧姆阻抗和活化阻抗增大。(3)阳极功能层积碳或 Ni 颗粒的迁移、粗化现象会导致阳极功能层孔隙率降低,使电池气体扩散阻力增大,造成电池气体扩散阻抗的增大;积碳会导致阳极功能层电导率下降,使电池欧姆阻抗增大。

1.4.1 Ni 粗化和迁移

Ni 颗粒的迁移、粗化会影响阳极功能层孔隙结构,这会导致电池出现系列的衰减问题。Geng 等^[70]通过电化学阻抗谱测试和弛豫时间分布分析,揭示了微结构演化对电化学性能的影响,并通过 DRT 分析明确了电池性能衰减的来源,同时通过等效电路拟合的方式确定了各衰减因素对电池阻抗值增长影响的占比。Ni 粗化会导致 Ni 颗粒电导率的下降,使得电池欧姆阻抗增大。Pihlatie 等^[71]讨论了 Ni 颗粒生长对材料电导率的负面影响,EIS 数据显示 Ni-YSZ 的初始电导率和短期电导率下降与电池运行的环境相关,降低电池运行温度能有效减缓镍颗粒团聚速率。Holzer 等^[72]为了有效降低 Ni 颗粒团聚现象,详细论述了电池在不同气氛下运行时 Ni 晶粒的生长情况。Ni 迁移和团聚会使阳极功能层孔

隙率减少。Gao等^[73]为了了解Ni迁移和团聚的本质原因,通过建立模型的方式对Ni颗粒团聚动力学因素进行详细讨论。Farhad等^[74]谈论了阳极功能层孔隙率变化情况对电池极化阻抗的影响,实验结果显示:当电池片阳极孔隙率小于25%时,孔隙率进一步的减小会使电池片的性能会出现严重的衰减;反之,这种不利影响会大大减弱。

1.4.2 积碳

碳氢化合物在Ni颗粒表面催化解离时,会有碳沉积在阳极活性部位,该现象称之为积碳。碳沉积在阳极功能层孔隙结构中,会导致阳极功能层孔隙率的减少,使气体扩散阻力增大,使电池气体扩散阻抗增大,同时积碳也会造成电池片阳极功能层电导率的下降,使电池欧姆阻抗显著增大^[75]。Sasaki等^[76]对碳质燃料的使用和其对Ni-YSZ阳极的衰减机理进行了研究,确定了不同碳生成的操作条件。目前,研究人员可采用多种方法^[77-72]抑制阳极积碳现象的发生,商业电池测试通常采用调节水碳比来抑制阳极积碳行为^[79-80]。

1.4.3 S元素毒化

商用SOFC采用天然气作为燃料,天然气中会加入一些硫化物气体作为泄露的警报气。Gong^[81]等对阳极功能层S元素毒化现象进行详细的综述,S元素对材料的毒化机理主要表现为吸附在三相界面处、阻断燃气的反应活性位点或与Ni发生化学反应生成Ni₂S物质、对Ni颗粒造成腐蚀等现象。Kim等^[82]通过电化学EIS分析的方式探究了CH₄中H₂S对电池性能的影响。电化学数据显示,阳极功能层硫中毒会导致电池极化阻抗的增大而欧姆阻抗不受影响,性能的衰减会导致其特定频率下特征峰的峰面积增加(EIS-DRT结果如图8所示,该图片已获ACS授权);分析电化学数据给出,硫毒化的作用机制为硫污染的固气界面,S-S键的积累阻碍了后续Ni/YSZ催化甲烷重整过程。目前,天然气中硫化物气体含量已经大大降低,同时工业上通常在燃气储气灌与电池之间加载一套除硫灌装置来减少阳极功能层被燃气中S元素毒化的可能性。表1为衰减因素对阻抗增长的影响结果。

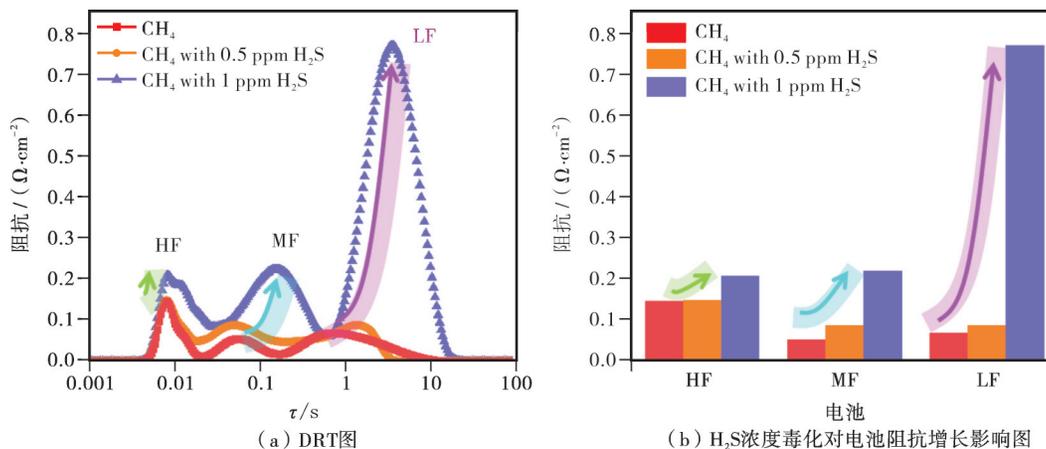


图8 700℃、0.7V时不同H₂S浓度下的DRT图及电池阻抗增长图^[82]

Figure 8 Distribution of relaxation time (DRT) analyses of impedance spectra of the SOFC acquired at 0.7 V under CH₄, CH₄ with 0.5 ppm H₂S, and CH₄ with 1.0 ppm H₂S at 700 °C, and impacts of the sulfur concentration on the DRT function of SOFC operated with CH₄ fuel at 700 °C

表1 衰减机制对阻抗增长影响结果

Table 1 Summary of the effect of the attenuation mechanism on impedance growth

对阻抗增长的影响	衰减因素
欧姆阻抗增大	Ni迁移导致电解质变厚
	Ni粗化导致材料电导率降低
	电池片界面接触不良、材料界面分层
	低电导率SrZrO ₃ 杂相的生成
	GDC/8YSZ之间低电导率混合相生成
	8YSZ相变

续表 1

对阻抗增长的影响	衰减因素
	LSCF 毒化、杂相生成、LSCF 电导率下降 Ni 颗粒被毒化元素腐蚀、Ni 电导率的下降 燃气侧积碳
阳极活化阻抗增长	Ni 粗化、Ni 迁移导致活性反应位点减少 Ni 颗粒表面有层多孔 NiO 物质生成使其催化活性降低 Ni 颗粒被毒化元素腐蚀、Ni 颗粒催化活性的降低
阴极活化阻抗增长	LSCF 材料 Sr 的偏析、LSCF 催化活性降低 LSCF 毒化使其催化活性降低
气体扩散阻抗增长	积碳导致阳极功能层孔隙率减少

2 结语

详细论述了电化学阻抗谱技术在 SOFC 衰减机制中的应用,分析 EIS 电化学图谱数据对解释衰减因素对电池作用机制问题有着积极的指导意义。例如:阴极材料 LSCF 与阻抗层材料 GDC 热膨胀系数不匹配问题,导致电池运行过程中电池片出现界面分层现象,使电池欧姆阻抗增大;电池在高温条件下长时间运行使电解质相变致使其电导率降低,使电池欧姆阻抗增大;和阳极功能层 Ni 迁移、粗化等问题使电池欧姆阻抗和活化阻抗的增大等。

依据 DRT 图谱不同频率所表示的物理或化学意义,观察电池运行过程中 DRT 图特定频率下峰面积的增大来判断造成电池性能衰减的主要因素,结合等效电路的拟合方式,可进一步确定该衰减因素对电池阻抗增长影响的占比率。

分析阻抗谱结果对解释电池衰减机制有重要的意义,明确电池衰减因素,解决电池衰减问题,这有助于研究人员进一步开发高性能、低衰减电池。

参考文献:

- [1] IVERS-TIFFÉE E, WEBER A, HERBSTTRITT D. Materials and technologies for SOFC-components [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21 (10-11): 1805-1811.
- [2] KEE R J, ZHU H, SUKESHINI A M, et al. Solid oxide fuel cells: Operating principles, current challenges, and the role of syngas [J]. Combustion Science and Technology, 2008, 180(6): 1207-1244.
- [3] JACOBSON A J. Materials for solid oxide fuel cells [J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(3): 660-674.
- [4] SINGH M, ZAPPA D, COMINI E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(54): 27643-27674.
- [5] MADI H, DIETHELM S, POITEL S, et al. Damage of siloxanes on Ni-YSZ anode supported SOFC operated on hydrogen and bio-syngas [J]. Fuel Cells, 2015, 15(5): 718-727.
- [6] VIVIER V, ORAZEM M E. Impedance analysis of electrochemical systems [J]. Chemical Reviews, 2022, 122(12): 11131-11168.
- [7] NECHACHE A, CASSIR M, RINGUEDÉ A. Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review [J]. Journal of Power Sources, 2014, 258: 164-181.
- [8] SHIN J S, SAQIB M, JO M, et al. Degradation mechanisms of solid oxide fuel cells under various thermal cycling conditions [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(42): 49868-49878.
- [9] DEKKER N, VAN WEES J F, RIETVELD B G. Determination of the anode flow distribution in a sofc stack at nominal operating conditions by eis [J]. ECS Transactions, 2009, 25(2): 1871.
- [10] 王佳, 黄秋安, 李伟恒, 等. 电化学阻抗谱弛豫时间分布基础 [J]. 电化学, 2020, 26(5): 607.
- [11] IVERS-TIFFÉE E, WEBER A. Evaluation of electrochemical impedance spectra by the distribution of relaxation times [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2017, 125(4): 193-201.
- [12] WANG X, MA Z, ZHANG T, et al. Charge-transfer modeling and polarization DRT analysis of proton ceramics fuel cells based on mixed conductive electrolyte with the modified anode-electrolyte interface [J]. ACS applied materials & interfaces, 2018, 10 (41): 35047-35059.
- [13] WANGYING S, CHUAN J, YONGLIANG Z, et al. Differentiation and decomposition of solid oxide fuel cell electrochemical impedance spectra [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2019, 35(5): 509-516.
- [14] CUI T, LI H, LYU Z, et al. Identification of electrode process in large-size solid oxide fuel cell [J].

- Acta Phys Chim Sin, 2020, 38: 2011009.
- [15] HONG J, BHARDWAJ A, BAE H, et al. Electrochemical impedance analysis of SOFC with transmission line model using distribution of relaxation times (DRT) [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2020, 167(11): 114504.
- [16] LYU Z, LI H, WANG Y, et al. Performance degradation of solid oxide fuel cells analyzed by evolution of electrode processes under polarization[J]. Journal of Power Sources, 2021, 485: 229237.
- [17] ENDLER C, LEONIDE A, WEBER A, et al. Time-dependent electrode performance changes in intermediate temperature solid oxide fuel cells [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009, 157(2): B292.
- [18] STAFFOLANI A, BALDINELLI A, BIDINI G, et al. Operando analysis of losses in commercial-sized solid oxide cells: Methodology development and validation[J]. Energies, 2022, 15(14): 4978.
- [19] SONG B, RUIZ-TREJO E, BERTEI A, et al. Quantification of the degradation of Ni-YSZ anodes upon redox cycling [J]. Journal of Power Sources, 2018, 374: 61-68.
- [20] CUI T, LYU Z, HAN M, et al. Performance evolution analysis of a solid oxide cell operated in fuel-cell, electrolysis and cycle modes [J]. Energy Conversion and Management, 2022, 262: 115657.
- [21] CHEN J, OUYANG M, BOLDRIN P, et al. Understanding the coarsening and degradation in a nanoscale nickel gadolinia-doped-ceria electrode for high-temperature applications [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(42): 47564-47573.
- [22] ZHU J H, GHEZEL-AYAGH H. Cathode-side electrical contact and contact materials for solid oxide fuel cell stacking: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(38): 24278-24300.
- [23] GUAN W B, ZHAI H J, JIN L, et al. Effect of contact between electrode and interconnect on performance of SOFC stacks[J]. Fuel Cells, 2011, 11(3): 445-450.
- [24] ZHENG Y, LI Q, CHEN T, et al. Comparison of performance and degradation of large-scale solid oxide electrolysis cells in stack with different composite air electrodes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(6): 2460-2472.
- [25] SURESH M B, YE H T, CHOU C C. Zn doped LSCF as a novel cathode material for solid oxide fuel cell [J]. Integrated Ferroelectrics, 2010, 121(1): 113-119.
- [26] ZHANG Y, CHEN B, GUAN D, et al. Thermal-expansion offset for high-performance fuel cell cathodes [J]. Nature, 2021, 591(7849): 246-251.
- [27] OH D, GOSTOVIC D, WACHSMAN E D. Mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode degradation [J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(15): 1992-1999.
- [28] WEI B, CHEN K, ZHAO L, et al. Chromium deposition and poisoning at $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen electrodes of solid oxide electrolysis cells [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(3): 1601-1609.
- [29] WANG H, YAKAL-KREMSKI K J, YE H T, et al. Mechanisms of performance degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ solid oxide fuel cell cathodes [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(6): F581.
- [30] CHEN K, LI N, AI N, et al. Polarization-induced interface and Sr segregation of in situ assembled $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes on $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ electrolyte of solid oxide fuel cells [J]. ACS applied materials & interfaces, 2016, 8(46): 31729-31737.
- [31] ZHAO L, HYODO J, CHEN K, et al. Effect of boron deposition and poisoning on the surface exchange properties of LSCF electrode materials of solid oxide fuel cells [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(6): F682.
- [32] DA SILVA M J, BARTOLOME J F, ANTONIO H, et al. Glass ceramic sealants belonging to BAS ($\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) ternary system modified with B_2O_3 addition: A different approach to access the SOFC seal issue [J]. Journal of the European Ceramic Society, 2016, 36(3): 631-644.
- [33] BUCHER E, GSPAN C, HOFER F, et al. Post-test analysis of silicon poisoning and phase decomposition in the SOFC cathode material $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ by transmission electron microscopy [J]. Solid State Ionics, 2013, 230: 7-11.
- [34] KIEBACH R, AGERSTED K, ZIELKE P, et al. A novel SOFC/SOEC sealing glass with a low SiO_2 content and a high thermal expansion coefficient [J]. ECS Transactions, 2017, 78(1): 1739.
- [35] CHEN X. Chromium deposition and poisoning of cathodes of solid oxide fuel cells—A review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(1): 505-531.
- [36] THOMANN O, PIHLATIE M, SCHULER J A, et al. Method for measuring chromium evaporation from SOFC balance-of-plant components [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2012, 15(3): B35.
- [37] XIONG C, TAILLON J A, PELLEGRINELLI C,

- et al. Long-term Cr poisoning effect on LSCF-GDC composite cathodes sintered at different temperatures [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2016, 163(9): F1091.
- [38] NI N, COOPER S J, WILLIAMS R, et al. Degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ solid oxide fuel cell cathodes at the nanometer scale and below [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2016, 8(27): 17360-17370.
- [39] YANG Z, XIA G G, LI X H, et al. $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(16): 3648-3654.
- [40] ZHU Z, SUGIMOTO M, PAL U, et al. Electrochemical cleaning: An in-situ method to reverse chromium poisoning in solid oxide fuel cell cathodes [J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 471: 228474.
- [41] DE VERO J C, DEVELOS-BAGARINAO K, ISHIYAMA T, et al. Effect of SrZrO_3 formation at LSCF-cathode/GDC-interlayer interfaces on the electrochemical properties of solid oxide fuel cells [J]. *ECS Transactions*, 2017, 75(42): 75.
- [42] CHOU J T, INOUE Y, KAWABATA T, et al. Mechanism of SrZrO_3 formation at GDC/YSZ interface of SOFC cathode [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(11): F959.
- [43] WANG F, NISHI M, BRITO M E, et al. Sr and Zr diffusion in LSCF/10GDC/8YSZ triplets for solid oxide fuel cells (SOFCs) [J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 258: 281-289.
- [44] LIM Y, PARK J, LEE H, et al. Rapid fabrication of lanthanum strontium cobalt ferrite (LSCF) with suppression of LSCF/YSZ chemical side reaction via flash light sintering for SOFCs [J]. *Nano Energy*, 2021, 90: 106524.
- [45] FU C, SUN K, ZHANG N, et al. Electrochemical characteristics of LSCF-SDC composite cathode for intermediate temperature SOFC [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(13): 4589-4594.
- [46] LENG Y, CHAN S H, LIU Q. Development of LSCF-GDC composite cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells with thin film GDC electrolyte [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(14): 3808-3817.
- [47] WILDE V, STORMER H, SZASZ J, et al. $\text{Gd}_{0.2}\text{-Ce}_{0.8}\text{O}_2$ diffusion barrier layer between $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{-Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ cathode and $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$ electrolyte for solid oxide fuel cells: Effect of barrier layer sintering temperature on microstructure [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(12): 6790-6800.
- [48] TSOGA A, GUPTA A, NAOUMIDIS A, et al. Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: Regarding their application for SOFC technology [J]. *Acta Materialia*, 2000, 48(18-19): 4709-4714.
- [49] TIANSHU Z, HING P, HUANG H, et al. Ionic conductivity in the $\text{CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ system ($0.05 \leq \text{Gd/Ce} \leq 0.4$) prepared by oxalate coprecipitation [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(3-4): 567-573.
- [50] ZHENG J, ZHU H, LI W, et al. Numerical study on the electron-blocking effect and optimized operation parameters of ceria-SOFCs with the pure Sm doping CeO_2 electrolyte [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(24): 13318-13329.
- [51] FU Z, SUN Q, MA D, et al. Effects of Sm doping content on the ionic conduction of CeO_2 in SOFCs from first principles [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(2): 023903.
- [52] ARABACI A. Effect of Sm and Gd dopants on structural characteristics and ionic conductivity of ceria [J]. *Ceramics International*, 2015, 41(4): 5836-5842.
- [53] FERGUS J W. Electrolytes for solid oxide fuel cells [J]. *Journal of power sources*, 2006, 162(1): 30-40.
- [54] HUSSAIN S, YANGPING L. Review of solid oxide fuel cell materials: Cathode, anode, and electrolyte [J]. *Energy Transitions*, 2020, 4(2): 113-126.
- [55] RASHID N L R M, SAMAT A A, JAIS A A, et al. Review on zirconate-cerate-based electrolytes for proton-conducting solid oxide fuel cell [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(6): 6605-6615.
- [56] SKINNER S J, KILNER J A. Oxygen ion conductors [J]. *Materials Today*, 2003, 6(3): 30-37.
- [57] BUTZ B, KRUSE P, STÖRMER H, et al. Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y_2O_3 -doped ZrO_2 [J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(37-38): 3275-3284.
- [58] SHIMONOSONO T, KISHIMOTO H, BRITO M E, et al. Phase transformation related electrical conductivity degradation of NiO doped YSZ [J]. *Solid State Ionics*, 2012, 225: 69-72.
- [59] PERZ M, BUCHER E, GSPAN C, et al. Long-term degradation of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ IT-SOFC cathodes due to silicon poisoning [J]. *Solid State Ionics*, 2016, 288: 22-27.
- [60] GIBSON I R, DRANSFIELD G P, IRVINE J T S. Influence of yttria concentration upon electrical properties and susceptibility to ageing of yttria-stabilised zirconias [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 1998, 18(6): 661-667.
- [61] HUI S R, ROLLER J, YICK S, et al. A brief review

- of the ionic conductivity enhancement for selected oxide electrolytes[J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(2): 493-502.
- [62] HATTORI M, TAKEDA Y, SAKAKI Y, et al. Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia[J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 126(1-2): 23-27.
- [63] RADOVIC M, LARA-CURZIO E, TREJO R M, et al. Thermophysical properties of YSZ and Ni-YSZ as a function of temperature and porosity[J]. *Advances in Solid Oxide Fuel Cells II: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 2009, 27(4): 79-85.
- [64] SIMONSEN S B, AGERSTED K, HANSEN K V, et al. NiO/YSZ reduction for SOFC/SOEC studied in situ by environmental transmission electron microscopy [J]. *ECS Transactions*, 2014, 64(2): 73.
- [65] PRAKASH B S, KUMAR S S, ARUNA S T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 149-179.
- [66] LEE J H, MOON H, LEE H W, et al. Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet [J]. *Solid State Ionics*, 2002, 148(1-2): 15-26.
- [67] PRAKASH B S, KUMAR S S, ARUNA S T. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 36: 149-179.
- [68] KHAN M S, LEE S B, SONG R H, et al. Fundamental mechanisms involved in the degradation of nickel-yttria stabilized zirconia (Ni-YSZ) anode during solid oxide fuel cells operation: A review [J]. *Ceramics International*, 2016, 42(1): 35-48.
- [69] MOGENSEN M B, CHEN M, FRANDBSEN H L, et al. Ni migration in solid oxide cell electrodes: Review and revised hypothesis [J]. *Fuel Cells*, 2021, 21(5): 415-429.
- [70] GENG J, JIAO Z, YAN D, et al. Comparative study on solid oxide fuel cell anode microstructure evolution after long-term operation [J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 495: 229792.
- [71] PIHLATIE M H, KAISER A, MOGENSEN M, et al. Electrical conductivity of Ni-YSZ composites: Degradation due to Ni particle growth [J]. *Solid State Ionics*, 2011, 189(1): 82-90.
- [72] HOLZER L, IWANSCHITZ B, HOCKER T, et al. Microstructure degradation of cermet anodes for solid oxide fuel cells: Quantification of nickel grain growth in dry and in humid atmospheres [J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(3): 1279-1294.
- [73] VASSEN R, SIMWONIS D, STÖVER D. Modelling of the agglomeration of Ni-particles in anodes of solid oxide fuel cells [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(1): 147-151.
- [74] FARHAD S, HAMDULLAHPUR F. Minimization of polarization resistance in solid oxide fuel cells by proper design of micro-/nano-structure of porous composite electrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 61: 1-12.
- [75] ALZATE-RESTREPO V, HILL J M. Carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to CO/H₂ feeds [J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(5): 1344-1351.
- [76] HE H, HILL J M. Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 317(2): 284-292.
- [77] JENSEN K V, PRIMDAHL S, CHORKENDORFF I, et al. Microstructural and chemical changes at the Ni/YSZ interface [J]. *Solid State Ionics*, 2001, 144(3-4): 197-209.
- [78] TAKEGUCHI T, KIKUCHI R, YANO T, et al. Effect of precious metal addition to Ni-YSZ cermet on reforming of CH₄ and electrochemical activity as SOFC anode [J]. *Catalysis today*, 2003, 84(3-4): 217-222.
- [79] SASAKI K, TERAOKA Y. Equilibria in fuel cell gases: I—Equilibrium compositions and reforming conditions [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2003, 150(7): A878.
- [80] LAOSIRIPOJANA N, ASSABUMRUNGRAT S. Catalytic steam reforming of methane, methanol, and ethanol over Ni/YSZ: The possible use of these fuels in internal reforming SOFC [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 163(2): 943-951.
- [81] GONG M, LIU X, TREMBLY J, et al. Sulfur-tolerant anode materials for solid oxide fuel cell application [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 168(2): 289-298.
- [82] KIM J H, LIU M, CHEN Y, et al. Understanding the impact of sulfur poisoning on the methane-reforming activity of a solid oxide fuel cell anode [J]. *ACS Catalysis*, 2021, 11(21): 13556-13566.

Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Solid Oxide Fuel Cells

JIN Dun¹, LU Yue^{1,2}, YU Yutian¹, CHENG Fupeng^{1,2}, LIN Youchen¹, LI Ruizhu¹, WANG Zhijie¹,
LIN Xiao^{1,2,3}, GUAN Chengzhi^{1,2,3*}, WANG Jian-qiang^{1,2,3*}

(1. Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 2. Key Laboratory of Interfacial Physics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China; 3. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Solid oxide fuel cell (SOFC) will experience performance degradation when it operates at high temperature for a long time, which is manifested as a decrease in cell voltage and an increase in impedance. Therefore, the cause of cell performance degradation can be analyzed by studying the change law of cell impedance. As a nondestructive on-line detection technology, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) can analyze the influence of various attenuation factors on the growth of cell impedance, such as the increase of the ohmic or polarization resistance caused by degradation or poisoning of the material structure. Combined with the relaxation time distribution method (DRT) and equivalent circuit (ECM) fitting, it is possible to further determine the components that cause cell performance attenuation and the proportion of each attenuation factor to the increase in the total cell impedance. This review discusses in detail the application of electrochemical impedance analysis technology in the attenuation mechanism of anode-supported Ni-8YSZ/8YSZ/GDC/LSCF cells, and provides an effective solution for the specific failure reasons, which is of great significance for the preparation of high-performance, low-attenuation single cells.

Keywords: electrochemical impedance spectroscopy; solid oxide fuel cell; anodesupport; degradation mechanism

(学术编辑:宋琛)